FICHA CATALOGRÁFICA

(Preparada pelo Centro de Catalogação-na-fonte,
Câmara Brasileira do Livro, SP)

Bunge, Annik Vivier, 1941 –

B959i Introdução à química quântica. São Paulo, Edgard Blücher, 1977.

p. ilust.

1. Físico-química 2. Química quântica 3. Teoria quântica I. Título.

76-0237 CDD–541.28
–541.3

Índices para catálogo sistemático:

1. Físico-química 541.3
2. Mecânica quântica : Química teórica 541.28
3. Química quântica 541.28

ANNIK VIVIER BUNGE

Professora Titular do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, SP

INTRODUÇÃO À QUÍMICA QUÂNTICA

PREFÁCIO

A importância da química quântica no curriculum de um curso de química têm sido reconhecida bastante recentemente. No Brasil, o problema principal que enfrentamos ao pretender ensinar os fundamentos da mecânica quântica e algumas aplicações simples a problemas de interesse do químico, é a falta de um livro-texto, não apenas em português - já que a deficiência poderia ser resolvida rapidamente com a tradução de um dos excelentes textos em inglês - mas também adaptado para os nossos alunos, à sua bagagem de conhecimentos anteriores e às suas necessidades para o futuro.

A química quântica é fundamental em quase todas as áreas da química, para que se possa ter um entendimento profundo dos fenômenos a nível molecular. Tradicionalmente, somente os alunos da área de físico-química estudavam-na. Das outras áreas, os primeiros a reconhecer a sua utilidade foram os químicos orgânicos: já no começo da década de 1920, Sir Robert Robinson desenvolveu a teoria eletrônica da química orgânica que permitiu relacionar as reações orgânicas com a estrutura eletrônica molecular. O estudo dos complexos inorgânicos, da química dos compostos do boro, dos métodos espectroscópicos de análise, para citar apenas alguns exemplos específicos, dependem fundamentalmente de um conhecimento teórico dos níveis de energia das moléculas e dos orbitais moleculares. Uma área de pesquisa quântica relativamente mais nova é a da cinética química: os produtos e reagentes de uma reação podem, em geral, ser estudados experimentalmente, porém isso não acontece com os compostos intermediários que ocorrem transientemente em estados de não-equilíbrio durante o processo; para estes só existe a possibilidade de predizer as suas estruturas e propriedades teoricamente, através dos métodos da química quântica e com o auxílio do computador.

Mesmo na indústria, a química quântica pode ser fundamental. Duas in-
dústrias vitais são as que se ocupam da saúde humana e da proteção agrícola;
ambas requerem produtos químicos que possuam efeitos biológicos específicos
e sem efeitos secundários. O que um químico faz na indústria? A sua fun-
ção é projetar, sintetizar e manufaturar os novos produtos e colaborar com
os biólogos na avaliação da sua eficiência e segurança. O químico quântico
articipa primordialmente da primeira destas etapas: o projeto. Com base no
álculo de parâmetros estruturais ele pode, por exemplo, guiar a pesquisa de
ovas drogas que possuam atividades específicas.

Este livro tem por objetivo ensinar ao futuro químico (experimental ou
eórico, licenciado ou bacharel) os fundamentos da química quântica que são
ignificativos e úteis para ele. Ao mesmo tempo, tentamos evitar a superfi-
ialidade excessiva e não necessária que, em vez de facilitar a aprendiza-

gem, somente leva à incompetência e às correspondentes frustações. Um curso de química quântica sem um mínimo de rigor matemático é uma perda de tempo. Esperamos que o aluno que entenda e domine este texto saiba o que está aprendendo, por que ele o está aprendendo, e como usá-lo.

Para se acompanhar o texto não se requer "alta" matemática, apenas as noções de integração e diferenciação comuns e de álgebra linear (matrizes e determinantes); o conceito de equação diferencial é introduzido com um exemplo simples, o do pêndulo, de modo que o aluno não necessita de experiência prévia à respeito. Um químico que irá apenas usar os resultados da teoria não precisa saber resolver a equação diferencial de Legendre; porém, alguns apreciarão a oportunidade de ver de onde provêm os resultados que se usam, e, por esse motivo, certas deduções matemáticas são dadas em apêndice.

Este texto foi planejado em função da disciplina Introdução à Química Quântica, que vimos lecionando na Universidade Federal de São Carlos desde 1973. Uma primeira versão foi imprimida na forma de apostila no setor Gráfico da UFSCar. Nessa ocasião, contamos com a valiosa colaboração do aluno Carlos Henrique Alves; as suas perguntas, as suas dúvidas e dificuldades, os pontos da teoria que ele achou arbitrários ou pouco convincentes foram amplamente discutidos antes de serem redigidos. Esperamos que o resultado seja um texto suficientemente claro e detalhado e que tenhamos conseguido tirar a auréola de mistério e dificuldade que frequentemente envolve os conceitos da mecânica quântica.

Agradecemos a motivação e o interesse dos alunos das turmas 1971, 1972 e 1973 da Licenciatura em Química, de alguns estudantes dos cursos de Licenciatura em Física e de Engenharia de Materiais que também assistiram as aulas, e especialmente ao colega Prof. Sérvulo Folgueras Domínguez, cujo apoio e entusiasmo nos impulsaram a escrever este texto.

Estamos profundamente agradecidos ao Prof.Dr. Carlos Bunge pela sua crítica severa e cuidadosa, porém sempre construtiva, pelo seu estímulo e interesse e por toda a ajuda e colaboração prestada.

A Carlos Henrique Alves, nossos sinceros agradecimentos por toda a dedicação e entusiamo, primeiro na redação da apostila, e ainda na fase final do projeto, quando nos auxiliou fazendo quase todos os desenhos, completando tabelas e descobrindo inúmeros êrros no texto.

Finalmente, somos gratos à secretária Ana Maria Mendes pelo seu excelente trabalho e por todas as horas extras que ela enfrentou sempre com um sorriso, e também a Liliam Scoracchio do Prado Vênere pela ajuda prestada na correção do manuscrito.

A.V. Bunge

São Carlos, SP

Fevereiro, 1976

INTRODUÇÃO

O problema principal envolvido no planejamento de um curso de química quântica é, como em todo empreendimento educativo, o de decidir o que deve ser ensinado e com que grau de profundidade. Evidentemente, a resposta deve depender da futura especialização que cada aluno pretende seguir, mas há um mínimo que pode ser considerado de interesse geral e que temos tentado identificar.

Qual a diferença que existe entre o comportamento dos corpos macroscópicos e o das partículas microscópicas? Porque as leis da mecânica clássica não conseguem explicar certos fenômenos, tais como a simples existência das ligações químicas?

As respostas a estas perguntas poderão ser obtidas após o estudo do Cap. II e de uma parte do III, mas é provável que muitas dúvidas ficarão, devidas, principalmente, ao conflito com preconceitos tradicionais e profundamente enraizados a respeito de ondas, partículas, átomos, orbitais, etc. É aconselhável ler o que diversos autores escreveram sobre o tema da dualidade partícula-onda (Refs. [8] e [9] do Cap. II), e especialmente não procurar muitas semelhanças entre as partículas elementares (elétrons, prótons, fótons, etc...) e os corpos macroscópicos.

Os *entes* microscópicos obedecem às leis de uma nova mecânica, as quais são introduzidas no Cap. III. Na Sec. 6 desse capítulo descrevem-se os postulados da mecânica quântica; na Sec. 4 do Cap. II discute-se a noção de probabilidade e o princípio de incerteza. Ambas devem ser lidas várias vêzes. Recomendamos lê-las superficialmente uma primeira vez ao acompanhar a sequência natural do texto e sem se preocupar com o rigor matemático. Após o estudo da partícula na caixa (Cap. IV), poderá se voltar a elas com mais tempo. Provavelmente, surgirão à mente muitas perguntas relativas a interpretação quando se estudar aplicações específicas; boa parte delas deverão encontrar respostas nas Secs. 4 (Cap. II) e 6 (Cap. III).

O Cap. VI sobre momento angular é aproximadamente independente do resto do texto (exceto a introdução do spin eletrônico) e pode ser deixado de lado num primeiro curso de química quântica se o tempo for escasso.

O Cap. VII é o mais longo de todos, refletindo o interesse especial da autora; parte dele pode ser estudado num segundo curso de química quântica.

Os Caps. VIII, IX, X e XI contêm o essencial da aplicação da mecânica quântica em química, e é importante reserva-lhes tempo suficiente para que possam ser bem estudados.

No Cap. XII temos reunido alguns temas de interêsse atual, tratando-os em forma simples e entendível, porém necessariamente um pouco superficial

fornecendo sempre as referências para tratamentos mais completos dos mesmos.

Em geral, temos procurado conciliar o raciocínio simples à uma linguagem bem atualizada; as demonstrações foram feitas com o máximo de detalhes, visando a compreensão, mesmo por alunos com pouca base matemática e física; porém, as aplicações e os métodos utilizados são os que aparecem na literatura de 1975, de modo que o texto poderá ser útil também a alunos de pós-graduação.

Uma variedade de demonstrações, tabelas e fórmulas são dadas em apêndice, juntamente com o programa do método de Hückel em Fortran IV para o minicomputador HP2100 com 32 k de memória.

Para finalizar esta introdução queremos enfatizar duas recomendações importantes de ordem prática:

(i) Infelizmente a mecânica quântica não se estuda deitado. É necessário escrever à medida que o estudo progride, resolver grande quantidade de exercícios, treinar nas integrações e na montagem de problemas.

(ii) As aplicações da mecânica quântica requerem muita ordem e esmêro: este ponto tornar-se-á evidente logo que se resolver a primeira integral de normalização. Assim, é indispensável aos principiantes trabalharem com lápis e borracha!

Introdução a Química Quântica

Annik Vivier Bunge

Edgard Brucher

CONTEÚDO

Prefácio

Introdução

Capítulo I

AS TEORIAS CLÁSSICAS DA MATÉRIA E DA RADIAÇÃO 1

1. Mecânica Clássica 1
2. Ondas 7
3. Eletromagnetismo 14

Capítulo II

A DUALIDADE PARTÍCULA-ONDA 22

1. Os Fracassos das Teorias Clássicas 22
2. "Partículas" de Luz: os Fótons 27
3. "Ondas" de Elétrons 30
4. Representação Unificada para os Conceitos de Partícula e Onda 33

Capítulo III

FUNDAMENTOS DA MECÂNICA QUÂNTICA 41

1. Regularidades nos Espectros 41
2. O Modelo Atômico de Bohr 43
3. Unidades Atômicas 47
4. Potencial de Ionização 48
5. Espectros de Emissão e de Absorção 48
6. A Procura de um Modelo Matemático para o Átomo 49
7. Os Postulados da Mecânica Quântica 51
8. Sistemática para Escrever a Equação de Schrödinger 56

Capítulo IV

A[illegible]ÇÕES A PROBLEMAS SIMPLES 60

[illegible]. A Partícula Livre 60
[illegible]. A Partícula numa Caixa 64
3. O Oscilador Harmônico 75
4. Rotor Rígido 81

Capítulo V

O MODELO QUÂNTICO PARA ÁTOMOS HIDROGENÓIDES 96

1. Autofunções e Autovalores 97
2. Unidades Atômicas 99
3. Diagrama de Níveis de Energia 100
4. Representação das Funções de Onda 101
5. O Espectro dos Átomos Hidrogenóides: Regras de Seleção 108

Capítulo VI

MOMENTO ANGULAR 115

1. Definição Clássica do Momento Angular 115
2. Operadores de Momento Angular: Propriedades 116
3. Autofunções e Autovalores do Momento Angular 119
4. Efeito de um Campo Magnético 121
5. Evidência em Favor do Spin Eletrônico 124
6. Postulados do Spin Eletrônico 127
7. Origem e Cálculo dos Desdobramentos de Linhas: Teoria de Perturbações 129
8. O Espectro do Átomo de Hidrogênio 134

Capítulo VII

ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS 140

1. O Átomo de Helio 141
2. O Princípio de Exclusão de Pauli 145
3. Funções de Onda Antisimétricas: Determinantes de Slater 147
4. A Teoria de Perturbações: Aplicação ao Átomo de Hélio 150
5. O Método Variacional: Aplicação ao Átomo de Hélio 153
6. Métodos mais Sofisticados 157
7. Modelo para Átomos Multieletrônicos 158
8. Tabela Periódica 162
9. Termos Espectroscópicos 166
10. Funções Radiais para Orbitais Atômicos 176

Capítulo VIII

ROTAÇÃO E VIBRAÇÃO DE MOLÉCULAS 186

1. A Separação de Born-Oppenheimer 187
2. Resolução da Equação para o Movimento Nuclear em Moléculas

Diatômicas 189
3. Diagrama de Níveis de Energia em Moléculas Diatômicas 194
4. Espectro Rotacional 195
5. O Espectro de Vibração-Rotação 197
6. Moléculas Poliatômicas 198

Capítulo IX

ESTRUTURA ELETRÔNICA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS 202

1. Estrutura Eletrônica da Molécula de H_2^+: Solução Exata 202
2. Moléculas Diatômicas com mais de um Elétron 205
3. O Método de OM-CLOA 207
4. Orbitais Moleculares pelo Método OM-CLOA: Análise Qualitativa 209
5. Cálculo de Orbitais Moleculares 216
6. Moléculas Diatômicas Homonucleares: Tratamento Qualitativo 225
7. Termos Espectroscópicos 227
8. Moléculas Diatômicas Homonucleares: Tratamento Quantitativo 230
9. Moléculas Diatômicas Heteronucleares 233

Capítulo X

MOLÉCULAS POLIATÔMICAS PEQUENAS 239

1. Orbitais Moleculares: Tratamento Ab-Initio 239
2. Um Exemplo de Equação Secular no Modelo de Partículas Independentes 240
3. Resolução da Equação Secular: Método SCF 243
4. Resolução da Equação Secular: Métodos Empíricos e Semiempíricos 245
5. Análise Qualitativa dos Orbitais Moleculares e Níveis do BeH_2 248
6. Moléculas não Lineares, Regras de Gillespie-Nyholm 250
7. Simetria Molecular. Orbitais Moleculares Deslocalizados 251
8. Análise da População Eletrônica em Funções de Onda Forma[illegible]e OM-CLOA 257
9. O[illegible]ais Híbridos e Orbitais Moleculares Localizados 261
10. Es[illegible]ma para Análise dos Orbitais Moleculares de Moléculas Pequenas 266

Capítulo XI

MOLÉCULAS COM ELÉTRONS π: MÉTODO DE HÜCKEL 271

1. Orbitais Moleculares σ e π em Moléculas Poliatômicas 271
2. O Método de Hückel 271
3. Aplicação ao Etileno 274
4. O Butadieno: Cálculo de Índices Moleculares 279
5. Hidrocarbonetos Alternados 287
6. A Regra do 4n+2 288
7. Resolução das Equações Seculares 292
8. Moléculas com Heteroátomos 296
9. Utilidade dos Cálculos pelo Método de Hückel 302
10. Possíveis Melhoramentos do Método de Hückel 309

Capítulo XII

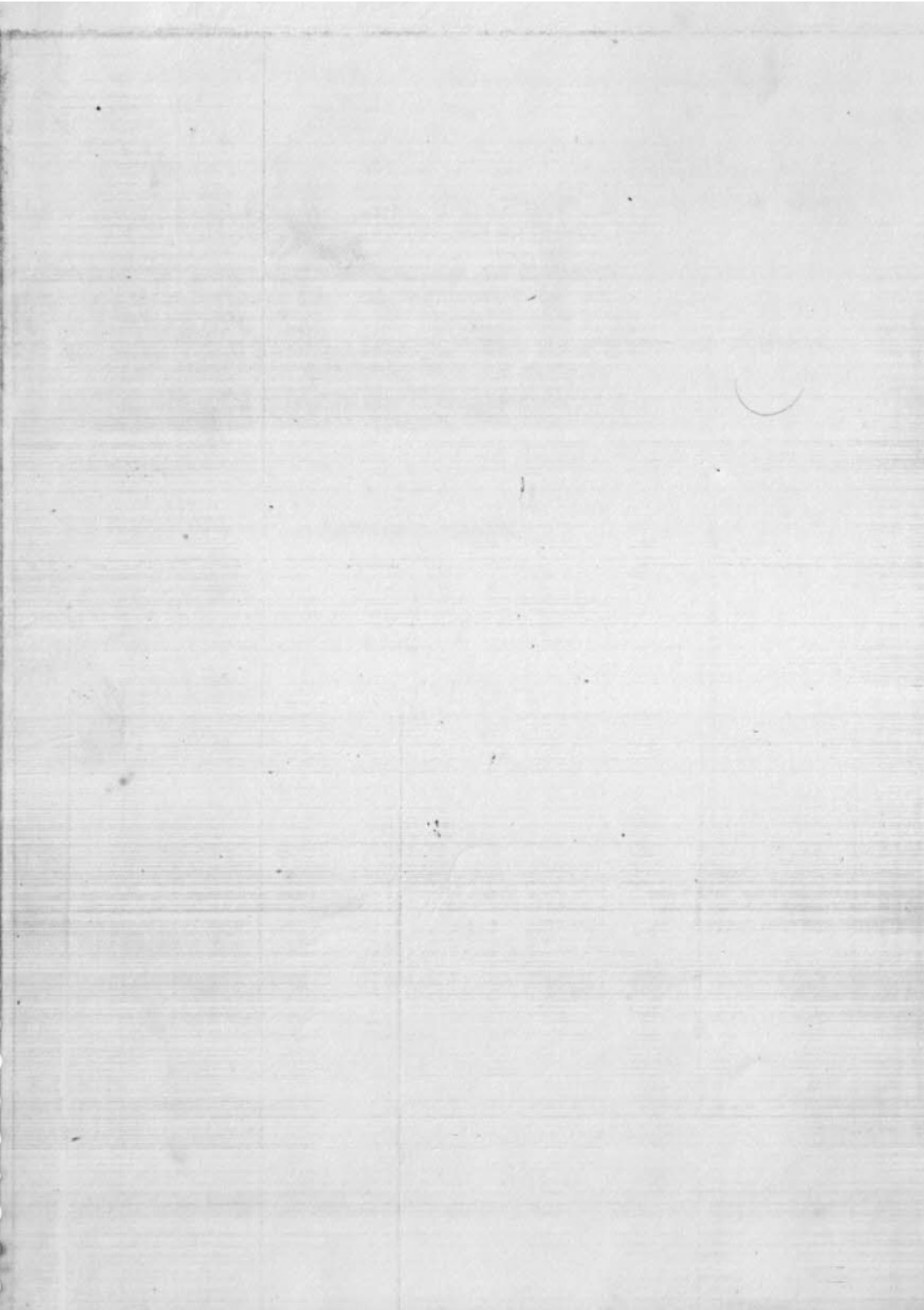
TEMAS DE ATUALIDADE EM QUÍMICA QUÂNTICA MOLECULAR 314

1. Os Modelos Teóricos em Química: Ab-Initio versus Semiempíricos 314
2. O Método de Hückel Extendido 318
3. Bioquímica Quântica 321
4. Cálculos Ab-Initio de Superfícies de Energia Potencial 324
5. Orbitais Moleculares em Cinética: A Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira 325
6. A Conservação da Simetria Orbital: Regras de Woodward-Hoffmann 329

Apêndices

1. Constantes Físicas e Fatores de Conversão 335
2. Fórmulas Úteis e Tabela de Integrais 336
3. Sistemas de Coordenadas 341
4. A Equação Diferencial de Hermite 346
5. O Laplaciano em Coordenadas Polares 350
6. Cálculo de Momento de Inércia 352
7. Equação Associada de Legendre 356
8. A Equação Associada de Laguerre 358
9. Funções Hidrogênicas 360
10. A Teoria de Perturbações 364
11. Cálculo da Integral sobre $\frac{1}{r_{12}}$ para Funções do Tipo S 368

13. Determinação de Termos Espectroscópicos 389
14. Modos Normais de Vibração 392
15. Programa HUCKL 399

Índice *407*

CAPÍTULO I - AS TEORIAS CLÁSSICAS DA MATÉRIA E DA RADIAÇÃO

Até o fim do século XIX supunha-se que a *matéria*, composta de partículas que obedeciam as leis da mecânica clássica, não tinha relação nenhuma com a *radiação*, ou a transmissão de energia por ondas eletromagnéticas que obedeciam as leis do eletromagnetismo clássico. Porém, vários experimentos realizados entre 1887 e 1927 demonstraram que a diferença entre a matéria e a radiação não estava claramente delimitada. De fato, as observações mostraram que tanto a matéria quanto as radiações podiam se manifestar como ondas ou partículas, dependendo da natureza do experimento. A teoria que descreve numa boa aproximação o comportamento dos elétrons em átomos, moléculas, sólidos, e as interações entre matéria e radiação, é a mecânica quântica, formulada no começo do século XX por Heisenberg, Dirac e Schrödinger.

A mecânica quântica surgiu como uma adaptação das teorias clássicas; assim ao apresenta-la podem ser usados conceitos e analogias com a mecânica clássica, a teoria de ondas e o eletromagnetismo. Neste capítulo, serão brevemente resumidas algumas caracteristicas fundamentais de cada uma dessas teorias, numa tentativa de conectá-las formando uma base única de conceitos físicos importantes. A descrição é necessariamente sumária e superficial, sendo indicadas diversas fontes de referência em cada caso.

1 - MECÂNICA CLÁSSICA [1]

O problema fundamental da mecânica clássica é descrever o movimento de sistemas de corpos macroscópicos, sujeitos à diversas forças e condições iniciais, onde cada corpo é caracterizado pelas suas três coordenadas com respeito a algum sistema de coordenadas prefixado. Existem várias formas de armar o problema matemático para se achar a descrição do movimento de cada corpo. A formulação mais antiga da mecânica clássica é a de Newton, que consiste numa série de definições e três leis de movimento. Em particular, a segunda lei de Newton é escrita como

$$\vec{F}_i = \frac{d(m_i \vec{v}_i)}{dt}$$

ou, de forma equivalente (fora do domínio da relatividade),

$$\vec{F}_i = m_i \vec{a}_i$$

onde $\vec{F}_i$ é a força que atua sobre o i-ésimo corpo do sistema que se desloca

com aceleração $\vec{a}_i$. Formulações mais completas foram desenvolvidas posteriormente por Lagrange, Hamilton e outros.

O sistema de equações diferenciais que se obtém não é sempre fácil de se resolver; felizmente, porém, as soluções à certos tipos de equações que aparecem frequentemente, já têm sido estudadas e são conhecidas; um exemplo simples e instrutivo é o do pêndulo que oscila num plano.

1.1 - O pêndulo simples na formulação de Newton

O pêndulo simples é constituido por um barbante sem massa, de comprimento ℓ, e uma bolinha de massa M. Seja Ψ o ângulo em radianos que o barbante forma com a vertical; este é o único grau de liberdade do sistema, e é função do tempo.

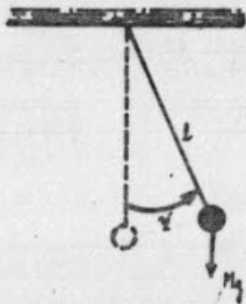



Fig. 1.1 - *O pêndulo simples.*

A única força externa que atua sobre a bolinha é a força da gravidade. A componente tangencial desta força é

$$F_{tang} = (Mg)_{tang} = - Mg \text{ sen } \Psi$$

Apliquemos a segunda lei de Newton para calcular esta força:

$$F_{tang} = Ma_{tang} \tag{1.1}$$

O deslocamento da bolinha, medido sobre o perímetro do arco circular que percorre, é $\ell\Psi$. Assim, a aceleração tangencial é $\ell \dfrac{d^2\Psi}{dt^2}$ e a eq. 1.1 pode ser escrita:

$$- Mg \text{ sen } \Psi = M\ell \frac{d^2\Psi}{dt^2} \quad (1.2)$$

Para um deslocamento pequeno, sen Ψ = Ψ (em radianos), de maneira que

$$\frac{d^2\Psi(t)}{dt^2} = - \omega^2 \Psi(t) \quad (1.3)$$

onde

$$\omega^2 = \frac{g}{\ell}$$

(NOTA: a possibilidade de aproximar sen Ψ por Ψ depende da precisão requerida. Por exemplo: para Ψ = 0,1 rad = 5,7°, sen Ψ = 0,0998. Para Ψ = 1 rad = = 57,3°, sen Ψ = 0,841). A eq. 1.3 é a *equação diferencial do movimento oscilatório* do pêndulo simples. Ela está sujeita a determinadas *condições de contorno:* no caso, o valor do ângulo de partida, ou seja o deslocamento inicial da bolinha com respeito à posição de equilíbrio. A solução da eq. 1.3 sujeita à condição inicial permite conhecer o valor do ângulo Ψ em qualquer instante.

A eq. 1.3 é uma equação diferencial *linear, homogênea e de segunda ordem:* linear, porque não contém termos em que Ψ, ou suas derivadas, estejam elevadas a potencias maiores que um; homogênea, porque não contém termos independentes de Ψ; e de segunda ordem porque a derivada de grau máximo é uma derivada segunda. Estas equações têm uma propriedade muito importante: se $\Psi_1(t)$ e $\Psi_2(t)$ são soluções, qualquer combinação linear delas, $c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2$, onde c_1 e c_2 são constantes arbitrárias, também será uma solução da equação diferencial. A maneira geral de resolver esta equação é postular uma solução do tipo

$$\Psi(t) = e^{at}$$

Derivando duas vezes e substituindo na eq. 1.3 temos:

$$a^2 e^{at} = -\omega^2 e^{at}$$

$$\therefore$$

$$a^2 = -\omega^2 = i^2\omega^2$$

e

$$a = \pm i\omega$$

A solução mais geral tem a forma

$$\Psi(t) = c_1 e^{i\omega t} + c_2 e^{-i\omega t}$$

As constantes c_1 e c_2 podem ser expressas na forma: $c_1 = 2Ae^{i\phi}$ e $c_2 = 2Ae^{-i\phi}$. Assim:

$$\Psi(t) = A \cos (\omega t + \phi) \qquad (1.4)$$

onde A e ϕ são determinadas pelas condições iniciais. Por exemplo, se o pêndulo é deslocado manualmente até que o ângulo seja Ψ_0, e se se considera que $t = 0$ é o instante em que se deixa cair a bolinha, as condições iniciais são:

$$\Psi(0) = \Psi_0$$

e

$$\left[\frac{d\Psi(t)}{dt}\right]_{t=0} = 0 \qquad (1.5)$$

Então, combinando as condições (1.5) com a eq. 1.4 se obtêm duas equações:

$$A \cos \phi = \Psi_0$$

$$A\omega \operatorname{sen} \phi = 0$$

com duas incógnitas A e ϕ; é fácil ver que é $\phi = n\pi$, com A tomando alternativamente os valores $+ \Psi_0$ e $- \Psi_0$. A função $\Psi(t)$ para as condições iniciais fixadas acima, está determinada a menos de uma constante, e pode ser escrita:

$$\Psi(t) = \Psi_0 \cos (\omega t + n\pi)$$

O movimento do pêndulo é um exemplo de movimento periódico no tempo. A função $\Psi(t)$, para $\phi = 0$ e para $\phi = \pi$ está representada na Fig. 1.2. O valor máximo do deslocamento $\Psi(t)$ é Ψ_0, e é chamado de amplitude. O desenho se repete a distâncias regulares de $\frac{2\pi}{\omega}$: este intervalo é o *período* τ, o tempo

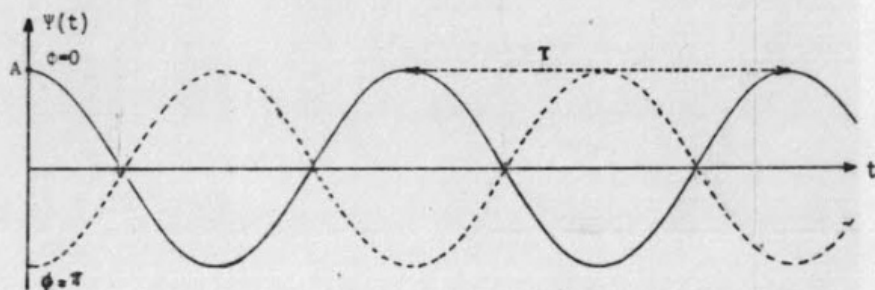



Fig. 1.2 - *Variação do ângulo Ψ do pêndulo simples em função do tempo.*

necessário para que o pêndulo percorra um ciclo e volte a posição inicial. O número de ciclos percorridos por unidade de tempo é a *frequência* $\nu = \frac{1}{\tau}$. A constante ϕ é a *fase* do movimento e determina apenas a origem do eixo t de coordenadas.

1.1.1 - *Formulações de Lagrange e de Hamilton*

As equações do movimento na formulação Newtoniana, como utilizada no exemplo do pêndulo, são geralmente as mais convenientes se o problema físico pode ser descrito em coordenadas cartesianas. Porém, para problemas em outros sistemas de coordenadas ou quando o número de graus de liberdade é reduzido mediante vínculos entre coordenadas, é frequentemente difícil escrever as equações do movimento. As formulações de Hamilton e de Lagrange são independentes do sistema de coordenadas: para um sistema de N partículas independentes as equações são funções de 3N coordenadas generalizadas q_i e 3N velocidades generalizadas $\dot{q}_i \equiv dq_i/dt$.

Consideremos um sistema conservativo (isto é, um sistema no qual a soma das energias cinética e potencial é invariante) constituído por N corpos. A função de Lagrange do sistema, ou *Lagrangiana* se define como

$$L(\dot{q},q) = T(\dot{q},q) - V(q)$$

onde T é a energia cinética e V é a energia potencial. As equações de Lagrange são:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i}\right) = \left(\frac{\partial L}{\partial q_i}\right) \quad (1.6)$$

É interessante verificar que a aplicação das equações de Lagrange ao pêndulo simples resulta na mesma eq. 1.2 que a formulação Newtoniana:

$$q_i = \ell\Psi$$

$$\dot{q}_i = \ell\dot{\Psi} = \ell \frac{d\Psi}{dt}$$

$$T(\dot{q}_i) = \frac{1}{2} M \ell^2 \dot{\Psi}^2$$

$$V(q_i) = Mg(\ell - \ell \cos \Psi)$$

onde $(\ell - \ell \cos \Psi)$ é a altura da bolinha com respeito à altura na posição de equilíbrio;

$$L(\Psi,\dot{\Psi}) = \frac{1}{2} M\ell^2\dot{\Psi}^2 - Mg\ell(1 - \cos \Psi)$$

Fazendo-se as derivadas e aplicando a eq. 1.6 obtemos:

$$M\ell^2\ddot{\Psi} = - Mg\ell \text{ sen } \Psi$$

que é idêntica à eq. 1.2.

Na formulação de Lagrange as varias forças e acelerações são substituídas por duas funções escalares, a energia cinética e a energia potencial. Para resolver um problema basta achar as coordenadas generalizadas, escrever T e V nessas coordenadas, formar L e substituir nas equações de Lagrange.

As equações de movimento na formulação de Hamilton, utilizam o *momento generalizado*, definido como

$$p_i = (\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i})$$

e uma nova função, a função de Hamilton do sistema, ou *Hamiltoniana* :

$$H = \sum_{i=1}^{3N} p_i\dot{q}_i - L$$

As equações canônicas de Hamilton para um sistema conservativo são:

$$\frac{\partial H}{\partial p_i} = \dot{q}_i$$

$$\frac{\partial H}{\partial q_i} = -\dot{p}_i \qquad (1.7)$$

É fácil verificar que esta formulação conduz também, para o pêndulo simples, à eq. 1.2.

Para sistemas conservativos e quando as coordenadas generalizadas estão relacionadas com as coordenadas originais por uma transformação que não contém t explicitamente, a Hamiltoniana é igual a energia do sistema:

$$H = T + V$$

Em particular, a função Hamiltoniana ocupa um lugar central na formulação da mecânica quântica.

2 - *ONDAS* [2]

O fenômeno de propagação de ondas aparece em quase todos os ramos da Física. Se deixarmos cair uma pedra em um lago, por exemplo, aparecem ondas na água que se propagam radialmente a partir do ponto de queda da pedra. Este é um exemplo de movimento ondulatório facilmente observável. Existem na natureza inúmeros sistemas que realizam movimentos oscilatórios: uma corda de violão que vibra, as ondas do mar, um pulso que se desloca ao longo de uma corda amarrada em uma ponta, bem como existem ondas sonoras, ondas de luz, ondas de rádio e outras ondas eletromagnéticas. Todos estes movimentos podem ser descritos por equações diferenciais em têrmos de certas variáveis físicas e cuja solução permite prever o estado do sistema a um determinado tempo t.

2.1 - *Ondas Mecânicas* [3]

As ondas que se propagam em meios deformáveis são denominadas *ondas mecânicas*. Originam-se no deslocamento de uma porção de um meio elástico de sua posição de equilíbrio, o que ocasiona um movimento oscilatório em relação a um ponto médio; a deformação se transmite de uma camada a outra e a onda se propaga através do meio.

A corda de violão, a água, têm uma propriedade em comum; as deformações do meio que acompanham a passagem da onda podem ser observadas, e a onda é *visível*. Entretanto, em muitos casos as ondas são transportadas por meios que são, ou invisíveis (como o ar), ou tais que a magnitude das deformações é tão pequena que não pode ser observada à olho nú (como é o caso dos sólidos): um exemplo é a propagação de ondas sonoras através do ar, de sólidos ou de líquidos. É importante notar que o meio não se movimenta como um todo, ao longo da propagação da onda; as várias partes do meio apenas os-

cilam com amplitudes bem definidas.

Voltemos ao lago, mencionado acima, e consideremos um barquinho de brinquedo flutuando na superfície. Quando a pedra cai e se formam as ondas, observamos que o barquinho sobe e desce sem sair do lugar; uma representação gráfica da altura do barquinho em relação ao nível inicial do lago em função do tempo apresenta uma curva senoidal, exatamente análoga à da Fig. 1.2 que representa as oscilações do pêndulo. Ambos movimentos são movimentos ondulatórios, e os dois tem em comum o fato de oscilar em volta de uma posição de equilíbrio. As ondas do lago constituem, porém, um sistema mais complexo que o pêndulo. Tiremos uma fotografia do lago ao tempo t_1: obtemos o perfíl da onda nesse instante, ϕ_1; é também uma curva senoidal, mas fundamentalmente diferente da do barquinho; esta representa a altura do lago em função da *distância* radial ao centro de perturbação, e não em função do tempo. Tiremos outra fotografia do lago ao tempo t_2: obtemos outro perfíl da onda ϕ_2, análogo ao anterior, mas deslocado numa distância d com respeito ao anterior; o quociente $c = d/(t_2 - t_1)$ *é a velocidade de propagação da onda.*

2.1.1 - Propagação de uma onda harmônica em uma dimensão

O perfíl ϕ_1 não é idêntico à ϕ_2 porque os círculos concêntricos vão ficando cada vez maiores; para simplificar a análise do problema, consideremos um sistema análogo mas no qual a onda se propaga em uma coordenada só, e suponhamos ainda que ao tempo $t = 0$, o perfíl é uma onda *harmônica*, isto é, uma função seno ou coseno:

$$\Psi(x) = A \cos ax$$

Após um certo tempo t, o perfíl é *idêntico* ao anterior, deslocado em ct na direção positiva do eixo x. Se escolhermos a nova origem no ponto $x = ct$ e chamarmos de X as distâncias medidas a partir da nova origem, temos:

$$X = x - ct$$

O perfil ao tempo t é

$$\Psi(X) = A \cos aX$$

o qual, referido ao sistema inicial de coordenadas, é:

$$\Psi(x - ct) = A \cos a(x - ct)$$

Esta é a expressão para *uma onda harmônica que se propaga com velocidade constante c e sem mudança de forma, na direção positiva do eixo x*. Se a onda se propaga na direção negativa do eixo x, o perfil ao tempo t é dado por

$$\Psi(x + ct) = A \cos a(x + ct)$$

A representação gráfica desta função requer três coordenadas: Ψ, x e t, pelo qual é conveniente representar separadamente $\Psi(x,t)$ para t = constante e para x = constante. A Fig. 1.3 mostra $\Psi(x,0)$ e $\Psi(0,t)$.

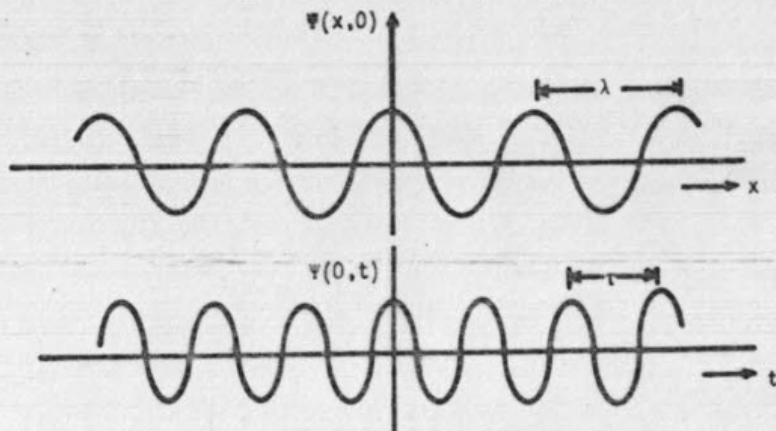



Fig. 1.3 - *Secções da superfície $\Psi(x,t)$ correspondentes a $t = 0$ e a $x = 0$.*

A função $\Psi(x,0) = A \cos ax$ é caracterizada pela amplitude A do movimento e pelo *comprimento de onda* $\lambda = \frac{2\pi}{a}$, que é a distância após a qual a forma da onda se repete. Assim,

$$\Psi(x,0) = A \cos \frac{2\pi}{\lambda} x \tag{1.8}$$

A função $\Psi(0,t) = A \cos act$ é caracterizada pela mesma amplitude A do movimento, e pelo período $\tau = \frac{2\pi}{ac} = \frac{\lambda}{c}$, que é o tempo necessário para que a forma da onda se repita. Assim:

$$\Psi(0,t) = A \cos \frac{2\pi}{\tau} t = A \cos \frac{2\pi}{\lambda} ct \tag{1.9}$$

Consequentemente, a onda progressiva $\Psi(x,t)$ é

$$\Psi(x,t) = A \cos \frac{2\pi}{\lambda} (x - ct) \tag{1.10}$$

Frequentemente são usadas ainda a *frequência* $\nu = \frac{1}{\tau} = \frac{c}{\lambda}$, e *o número de onda*

$\overline{\nu} = \frac{1}{\lambda}$.

Se a onda não é harmônica, mas possue um padrão que se repete regula mente, as definições de λ, τ, ν e $\overline{\nu}$ são aplicáveis. É possível ainda ext der o anterior a *ondas planas* em três dimensões: uma onda plana é aquela qual a perturbação é constante em todos os pontos do plano perpendicular direção de propagação; este plano é chamado de *frente de onda*, e se de: loca com a velocidade de propagação c.

2.1.2 - *A equação diferencial da onda*

A eq. 1.10 é uma solução particular da *equação diferencial da onda* nu ma dimensão:

$$\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi(x,t)}{\partial t^2} \quad (1.11$$

Uma onda plana é solução da equação correspondente em três dimensões:

$$\nabla^2\Psi(x,y,z,t) = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\Psi(x,y,z,t)}{\partial t^2} \quad (1.12)$$

onde ∇^2 é o operador de Laplace:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

A equação da onda é uma das equações diferenciais mais importantes em Física: representa *todo tipo de movimento ondulatório que se propaga com velocidade constante*.

2.1.3 - *O princípio de superposição*

Uma propriedade muito importante das ondas é o princípio de superposição (que é consequência de que a equação da onda é uma equação diferencial linear e homogênea): se duas ondas passam por um mesmo ponto x num mesmo instante t, a onda resultante nesse ponto é a soma das duas ondas. O exemplo clássico é o das interferências obtidas numa cuba de ondas. A cuba de ondas é um recipiente retangular de pouca profundidade no qual se coloca água. Um dispositivo elétrico permite que uma agulha bata regularmente na superfície da água com uma frequência determinada, originando ondas. Se colocarmos em frente à agulha uma parede com dois orifícios separados por uma distância ℓ, estes se comportarão como duas fontes coerentes de ondas. Representamos na

Fig. 1.4a as frentes de onda correspondentes à distâncias λ, 2λ, 3λ,... do orifício. Devido ao princípio de superposição, em todo lugar a onda resultante é a soma da onda proveniente do orifício 1 e da onda proveniente do orifício 2. Nos pontos em que as duas ondas têm simultaneamente amplitude máxima (ponto A), a amplitude resultante é o dôbro das amplitudes das ondas iniciais; as ondas estão *em fase* e há *interferência construtiva*. Isto acontece quando $d = r_2 - r_1 = n\lambda$, onde $n = 1, 2, 3,...$ (Fig. 1.4b). Nos pontos, como B, em que a onda proveniente do orifício 1 e a onda proveniente do orifí-

(a) (b)

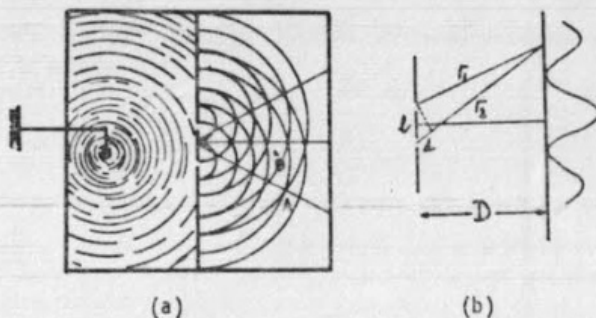



Fig. 1.4 - *Interferências*

cio 2 têm uma diferença de fase de π radianos, a amplitude resultante é zero:

$$d = (2n+1)\frac{\lambda}{2}, \quad n = 0, 1, 2, \ldots$$

e há *interferência destrutiva*.

2.1.4 - Ondas estacionárias

Uma aplicação importante do princípio de superposição é a adição de duas ondas caracterizadas pela mesma frequência e pela mesma amplitude, mas que se deslocam em direções opostas. A onda resultante é

$$\Psi(x,t) = \Psi_1(x,t) + \Psi_2(x,t)$$

$$= A \text{ sen } 2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t) + A \text{ sen } 2\pi(\frac{x}{\lambda} + \nu t)$$

$$\Psi(x,t) = 2 A \text{ sen } 2\pi \frac{x}{\lambda} \cos 2\pi \nu t \qquad (1.13)$$

Examinando a equação anterior vê-se que ela é zero quando sen $2\pi \frac{x}{\lambda}$ for zero,

isto é, quando $x = \frac{n\lambda}{2}$, n = 0,1,2,... independentemente do valor t. Esses pontos correspondem aos *nós* da função representada pela eq. 1.13. As ondas descritas pela eq. 1.13 são chamadas *ondas permanentes* ou *estacionárias*: a amplitude é sempre zero para os valores particulares de x correspondentes aos nós (por exemplo, o movimento da corda de violão). Entretanto, para ondas *não estacionárias ou progressivas*, a amplitude varia continuamente para qualquer valor de x (por exemplo, as ondas de água).

2.1.5 - *Ondas Progressivas e a Propagação da Energia*

Todas as ondas progressivas transportam energia; isto é fácil de se observar no caso das ondas na água: ao atingirem objetos flutuantes, cedem-lhes energia, colocando-os em movimento oscilatório, e realizando assim um trabalho. A energia transportada por uma onda plana é proporcional ao quadrado da amplitude.

2.1.6 - *Ondas Sonoras* [3,4]

As ondas de som são ondas mecânicas de um tipo totalmente diferente das estudadas na secção 2.1.1: enquanto aquelas se propagam por oscilação das partículas da água em torno de uma posição de equilíbrio numa direção perpendicular à direção de propagação, e são chamadas *ondas transversais*, as ondas de som são *ondas longitudinais*. A Fig. 1.5 representa um êmbolo colo-

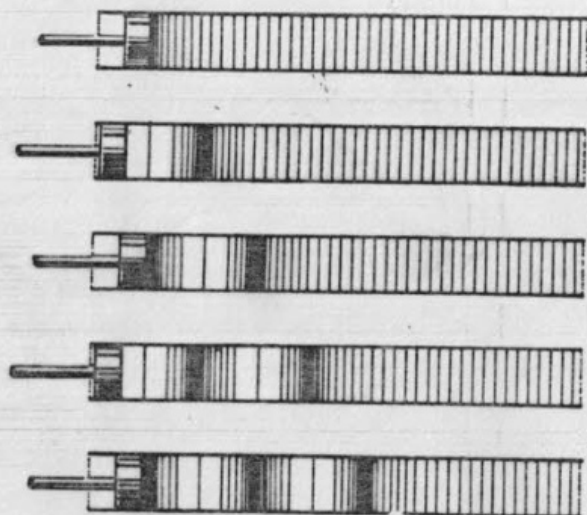



Fig. 1.5 - *Ondas sonoras produzidas em um tubo por um pistão oscilante.*

cado na extremidade de um longo tubo contendo em seu interior um meio elástico. As linhas verticais correspondem a camadas de moléculas igualmente espaçadas,quando o meio,por exemplo um fluído,estiver em repouso. Ao ser empurrado,o êmbolo comprime as camadas adjacentes de fluído. Estas por sua vez, comprimem as seguintes e,desta forma,um impulso de compressão é transmitido ao longo do tubo. Se o êmbolo for então puxado rapidamente para trás, as camadas de fluído próximas a ele se expandirão e um impulso de rarefação se propagará pelo tubo de camada a camada. Se o pistão executar um movimento periódico de vaivém, formar-se-á um contínuo "trem" de compressões e rarefações que se propagará ao longo do tubo.

Os gases só transmitem ondas longitudinais. O som porém pode ser transmitido também através de sólidos por compressão ou expansão dos átomos na rede cristalina, e através de líquidos.

2.2 - *O experimento de Michelson-Morley* [5]

Nos parágrafos anteriores foi visto que é indispensável a existência de um meio material para a propagação de ondas transversais e longitudinais. As ondas na água, as ondas sonoras e as de luz, todas têm em comum a propriedade de produzirem fenômenos de interferência e difração, de serem refletidas e refratadas. Assim, parece evidente que as ondas de luz devem também precisar de um meio material que as transporte. Entretanto, dados astronômicos mostram que a luz pode atravessar espaços praticamente desprovidos de matéria. Para explicar esta discrepância os físicos do século XIX postularam a existência de um meio, que chamaram "éter", uma substância sem massa que ocuparia todo o universo. Em 1887, Michelson e Morley montaram um experimento muito preciso que permitiria verificar a existência do éter, baseado na seguinte hipótese: como a terra se movimenta pelo espaço, se o espaço estiver ocupado pelo éter, um observador colocado sobre a terra poderá observar uma corrente de éter em direção contrária ao movimento da terra. Se a luz se propaga pelo éter, então sua velocidade de propagação deverá ser máxima na direção da corrente de éter e mínima na direção oposta.Michelson e Morley não observaram diferença nenhuma entre as velocidades da luz em diversas direções.

A conclusão que se pode tirar deste experimento é que as ondas de luz devem ser fundamentalmente diferentes das ondas mecânicas. Na secção próxima veremos que a luz é "radiação eletromagnética", uma combinação de campos elétricos e magnéticos oscilantes que se propagam no vácuo com velocidade de $2{,}997925 \times 10^{10}$ cm/seg.

3 - ELETROMAGNETISMO [6]

A teoria eletromagnética clássica se ocupa de cargas e correntes elétricas e de suas interações através de campos elétricos e magnéticos. Desta teoria, desenvolvida principalmente por Maxwell há mais de cem anos, e que se mantém perfeitamente compatível com as teorias modernas quânticas e relativistas, lembraremos apenas os conceitos importantes necessários a explanação da natureza da radiação eletromagnética.

3.1 - *O campo elétrico*

A força que se exerce sobre uma carga q_0 localizada no ponto (x,y,z) devida a um sistema de cargas $q_1, q_2, \dots q_N$ fixas no espaço, é dada pela lei de Coulomb:

$$\vec{F}_0 = \sum_{j=1}^{N} \frac{q_0 q_j \vec{r}_{0j}}{r_{0j}^2} \tag{1.14}$$

que é uma lei experimental, onde $\vec{r}_{0j}$ é o vetor unitário na direção da carga j-ésima do sistema ao ponto (x,y,z). Dividindo por q_0, chamamos de campo elétrico no ponto (x,y,z) à quantidade vetorial:

$$\vec{E}(x,y,z) = \sum_{j=1}^{N} \frac{q_j \vec{r}_{0j}}{r_{0j}^2} \tag{1.15}$$

As cargas $q_1, \dots q_N$ são as fontes do campo. A eq. 1.15 é a *definição de campo elétrico*. Conhecendo o campo elétrico num ponto é possível predizer qual a força que atua sobre qualquer carga colocada nesse ponto. Uma maneira muito usada de visualizar um campo elétrico é traçar curvas cuja tangente em qualquer ponto tem a direção do campo elétrico nesse ponto. As linhas convergem na direção de regiões onde o campo elétrico é forte, e se separam quando o campo é fraco. As linhas de força do campo elétrico em volta de duas cargas estão representadas na Fig. 1.6.

3.2 - *O campo magnético*

Se dois fios condutores paralelos transportam corrente na mesma direção, observa-se que há uma atração entre os fios; se as correntes são opostas os fios se repelem. Esta ação à distância é devida a um tipo de forças chamadas *forças magnéticas*. Para explicar as interações entre correntes elétricas (ou entre qualquer sistema de cargas em movimento) é útil introduzir

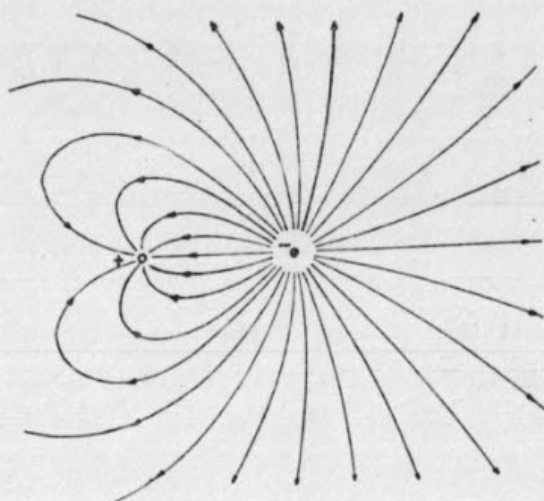



Fig. 1.6 - *Linhas de força do campo elétrico entre duas cargas.*

o conceito de *campo magnético*, por analogia com o campo elétrico que permite descrever a ação a distância entre cargas estacionárias.

Uma corrente elétrica leva associado um campo magnético que ocupa todo o espaço em volta do fio. Qualquer outra corrente, ou qualquer partícula eletrizada em movimento que se encontre em algum ponto neste campo, experimenta uma força que é proporcional à intensidade do campo magnético naquele ponto. A força é sempre perpendicular a velocidade $\vec{v}$ da partícula que transporta uma carga q, e é dada por:

$$\vec{F} = \frac{q}{c}\,\vec{v} \times \vec{B} \qquad (1.16)$$

onde $\vec{B}$ é o campo magnético. Se a partícula se move numa região na qual existe ainda um campo elétrico, a força total que atua sobre ela é:

$$\vec{F} = q\vec{E} + \frac{q}{c}\,\vec{v} \times \vec{B} \qquad (1.17)$$

A magnitude de $\vec{B}$ a uma distância r de um fio no qual circula uma corrente de intensidade I é:

$$B = \frac{2I}{rc} \qquad (1.18)$$

Se I está em ampères e a distância em centimetros, a unidade de B é o gauss.

O campo magnético difere totalmente do campo elétrico nas suas linhas de força: estas não tem começo nem fim (Fig. 1.7). A "regra de mão direita" permite determinar o sentido de $\vec{B}$ em volta de um fio conduzindo uma corrente

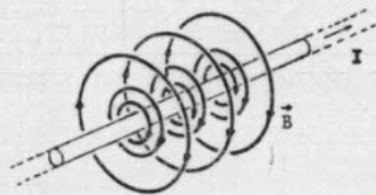



Fig. 1.7 - *Campo magnético em volta de um fio que conduz corrente.*

I: abarcando-se o fio com a mão direita e com o polegar no sentido da corrente, os demais dedos envolvem o fio no sentido de $\vec{B}$.

3.3 - *Indução eletromagnética*

Vimos que uma corrente elétrica cria um campo magnético em seu redor. Existe um fenômeno inverso: um campo magnético é capaz de provocar o aparecimento de correntes elétricas. Este fenômeno recebe o nome de *indução eletromagnética*.

Consideremos um experimento simples que ilustra o fenômeno da indução eletromagnética.

A Fig. 1.8 mostra os terminais de uma bobina, ligados a um galvanômetro. Normalmente não devemos esperar nenhum desvio do ponteiro do instrumento, pois não existe nenhuma fonte de força eletromotriz no circuito. Entretanto, um fato notável acontece se for aproximado um imã da bobina. *Enquanto o imã estiver em movimento* o ponteiro do galvanômetro sofre uma deflexão, indicando a existência de uma corrente na bobina. Se, porém, o imã for mantido fixo em relação a esta, o indicador do galvanômetro não se desloca. O mesmo efeito é observado se o imã for mantido fixo e a bobina posta em movimento: assim o importante é o movimento relativo entre a bobina e o imã.

Esta experiência demonstra que a causa do aparecimento da *corrente de indução* é a variação do campo magnético através da bobina, isto é, ao se a-

proximar ou afastar o imã, varia o fluxo das linhas do campo magnético a-

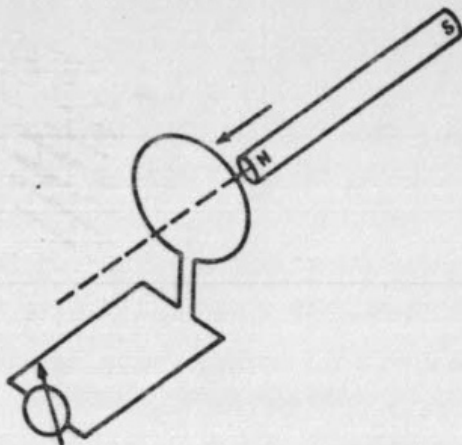



Fig. 1.8 - *Indução de uma corrente elétrica por um imã em movimento.*

través da bobina. Como pode ser produzido um campo magnético variável sem que haja o movimento relativo de imãs e bobinas? O campo magnético associado a uma corrente elétrica têm certa orientação; se inverter o sentido da corrente elétrica, as linhas de $\vec{B}$ são orientadas em sentido contrário, mudando a direção do campo $\vec{B}$. Assim uma corrente elétrica variável induz um campo $\vec{B}$ variável, e este por sua vez pode induzir uma corrente elétrica variável e consequentemente, um campo elétrico variável.

Combinando este dois efeitos indutivos, Maxwell demonstrou que um campo elétrico oscilante $\vec{E}$ que se desloca com velocidade $c = 3 \times 10^{10}$ cm/seg induz um campo magnético oscilante $\vec{B}$ perpendicular à ele e à direção de propagação (Fig. 1.9a) que se desloca com a mesma velocidade c; e que $\vec{B}$, por sua vez, induz um campo elétrico $\vec{E}$ idêntico ao inicial (Fig. 1.9b). A variação de cada campo gera o outro, e o conjunto de campos elétricos e magnéticos se propaga através do espaço propelindo-se a si mesmo com a velocidade c. Este conjunto se denomina *radiação eletromagnética*.

Para se dar início à propagação dos campos $\vec{E}$ e $\vec{B}$, ou seja para originar radiação eletromagnética, deve haver sempre cargas em movimento *acelerado*: por exemplo, uma estação radio-transmissora emite ondas eletromagnéticas deslocando cargas ao longo de uma antena, primeiro num sentido, e depois no outro, o qual envolve uma aceleração e desaceleração das cargas. Analogamente, para se obter raios X, um feixe de elétrons de alta energia são incididos sobre uma placa que os freia bruscamente.

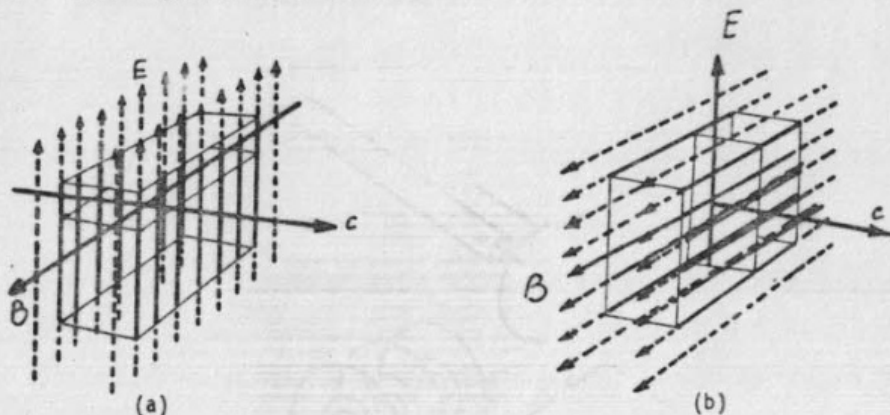



Fig. 1.9 - *Campos elétricos e magnéticos em movimento.*

3.4 - *A radiação eletromagnética*

O modêlo ondulatório da radiação eletromagnética consiste em associar à radiação, campos elétricos e magnéticos oscilantes perpendiculares entre si e à direção de propagação. A radiação eletromagnética *polarizada no plano* é mais conveniente de se representar e pode ser facilmente obtida: se a direção de propagação de onda é o eixo z, a radiação polarizada num plano possue apenas a componente de $\vec{E}$ nesse plano (Fig. 1.10). A luz não polarizada é uma superposição de ondas polarizadas com diferentes planos de polarização.

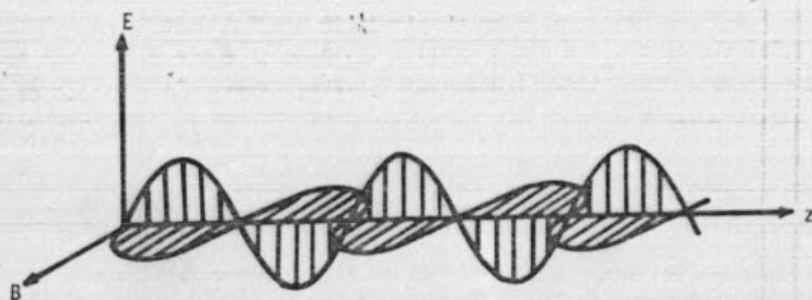



Fig. 1.10 - *Radiação eletromagnética polarizada no plano xy.*

As oscilações do campo elétrico e do campo magnético constituem ondas transversais que se deslocam na direção z com velocidade c. O valor do campo elé

trico ao tempo t e no ponto z do eixo z é dado por:

$$E = E_0 \cos \frac{2\pi}{\lambda}(z-ct) \tag{1.19}$$

Uma onda eletromagnética transporta energia. O fluxo médio de energia por segundo e por unidade de área, ou *intensidade*, para uma onda polarizada no plano xy é:

$$S = \frac{c}{8\pi} E_0^2 = \frac{c}{8\pi} B_0^2$$

no sistema gaussiano de unidades, no qual E_0 é dado em statvolts/cm e B_0 em gauss.

3.5 - *O espectro da radiação eletromagnética*

O comprimento de onda da radiação depende da fonte; é possível a produção de radiação eletromagnética com qualquer λ, desde as ondas de rádio, com comprimentos de ondas de centenas de metros, até a radiação γ para a qual λ é inferior a 10^{-9} cm.

Ondas de rádio	Microondas	Infra vermelho	Visível	Ultra violeta	Raios X	Raios γ

1 — 10^{-2} — 10^{-4} — 10^{-6} — 10^{-8} — λcm ←

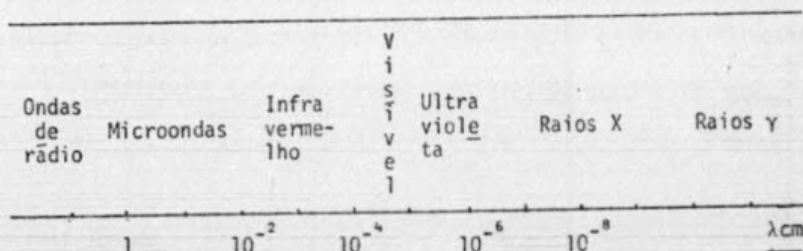



Fig. 1.11 - *Esquema do espectro da radiação eletromagnética*

É interessante notar que a região do espectro que corresponde à *luz visível*, isto é, à radiação capaz de ser observada pelo olho humano, é apenas uma parte muito pequena do espectro total (Fig. 1.12).

Infra Vermelho	Vermelho	Laranja	Amarelo	Verde	Azul	Violeta	Ultra Violeta

7000 — 6000 — 5000 — 4000 — λ(Å) ←

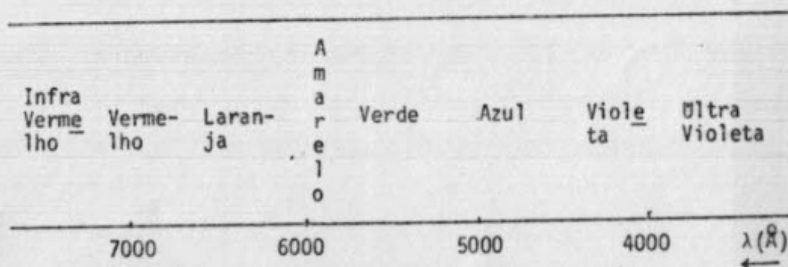



Fig. 1.12 - *Esquema do espectro da luz visível*

REFERÊNCIAS

1 - K.R. Symon, *Mechanics* (Addison-Wesley, World Student Series, Reading, 1971).

M.W. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Benjamin, New York, 1969).

2 - F.S. Crawford Jr., *Waves*: Berkeley Physics Course, vol. 3 (McGraw-Hill, New York, 1965).

C.A. Coulson, *Waves: A Mathematical Account of the Common Type of Wave Motion* (Oliver and Boyd, Edinburgh and Wiley Interscience, New York, 1955).

3 - Physical Science Study Commitee (PSSC), *Física*, vol. II (Edart, São Paulo, 1971).

R. Resnick e D. Halliday, *Física* (Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro,1973).

4 - A. Efron, *Exploring Sound* (Hayden, New York, 1957).

5 - A. Beiser, *Conceitos de Física Moderna*, traduzido por G.K. Ghinzberg (Polígono, em colaboração com EdUSP, São Paulo, 1969).

6 - E.M. Purcell, *Electricity and Magnetism*, Berkeley Physics Course, vol. 2 (McGraw-Hill, New York, 1963).

Physical Science Study Commitee (PSSC), *Física*, vol. IV (Edart,São Paulo, 1971).

EXERCÍCIOS

1 - Escreva a função de Lagrange para uma partícula livre (ou seja sujeita a um potencial constante) se movendo no espaço tridimensional.

2 - Escreva a função de Hamilton para o caso de uma partícula de massa m em um campo gravitacional. Escreva as equações do movimento e mostre que elas são equivalentes à segunda equação de Newton.

3 - Demonstre que se $\Psi_1 = ae^{i\omega t} + be^{-i\omega t}$ é solução de uma equação diferencial para quaisquer valores de a e b, as funções: $\Psi_2 = A \cos \omega t$, $\Psi_3 = A' \text{ sen } \omega t$ e $\Psi_4 = A'' \cos(\omega t + \phi)$ também são soluções.

4 - Determine qual a região do espectro a qual pertencem as ondas eletromagnéticas de λ igual a: 2000Å, 5000Å, 100.000Å, 3cm, 1000 m e 1 Å.

5 - No modêlo de Bohr correspondente ao átomo de hidrogênio, um elétron descreve uma órbita circular ao redor de um núcleo que contém somente um próton. Se o raio da órbita é $5{,}28 \times 10^{-9}$ cm, calcule o número de revoluções por segundo do elétron em torno do núcleo . A força de atração eletrostática entre o próton e o elétron é proporcional à força centrípeta.

6 - Um elétron é projetado em um campo magnético em que $B = 10^6$ gauss com uma velocidade $v = 3 \times 10^7$ m/seg, perpendicularmente ao campo. Determine a força magnética que atua sobre o elétron e compare-a ao peso do mesmo.

7 - Mostre que o primeiro mínimo e o primeiro máximo no padrão de difração para duas fendas da Fig. 1.4, ocorre em $d = \frac{\lambda D}{2\ell}$ e $d = \frac{\lambda D}{\ell}$ respectivamente, quando $\lambda \ll \ell \ll D$.

CAPÍTULO II - A DUALIDADE PARTÍCULA-ONDA

1 - OS FRACASSOS DAS TEORIAS CLÁSSICAS

Historicamente a teoria quântica, na sua primeira formulação, se originou na inabilidade da física clássica em explicar os resultados experimentais do estudo da radiação do corpo negro. Muitos outros problemas, inexplicáveis pelas teorias clássicas, poderiam ter substituido o do corpo negro nas origens da teoria quântica, talvez até simplificando a tarefa. Porém as circunstâncias foram tais que os melhores físicos do fim do século XIX se interessaram simultaneamente pela famosa "catástrofe do ultravioleta", no espectro da radiação do corpo negro, chegando à conclusão de que era necessário postular a quantização da energia das vibrações eletromagnéticas.

1.1 - A *radiação do corpo negro* [1]

Todos os corpos absorvem e emitem radiação, mas a capacidade como absorvente ou emissor é muito variável: um pedaço de vidro de janela quase não absorve a luz visível, enquanto que absorve a luz ultravioleta; uma folha de metal absorve a luz visível e a ultravioleta, mas é transparente aos raios X.

Em 1859, Gustav Robert Kirchhoff leu frente à Academia de Ciências de Berlim o seu clássico tratado, "Sobre a relação entre emissão e absorção de luz e calor", no qual demonstrava, de maneira totalmente teórica, que o quociente entre o poder emissivo e o poder de absorção para radiação de um mesmo λ, a uma mesma temperatura, é o mesmo para todos os corpos:

$$\frac{\text{Poder emissivo}}{\text{Poder de absorção}} = \frac{E}{A} = f(T,\lambda) \qquad (2.1)$$

Kirchhoff enfatizava o carácter *universal* da função $f(T,\lambda)$ e a importância de se realizar uma determinação experimental precisa, desta função. Em 1860, Kirchhoff escreveu um segundo artigo no qual introduzia a noção de *corpo perfeitamente negro*, ou, simplesmente, *corpo negro*, definindo-o exatamente como é definido hoje, como um corpo ideal capaz de absorver toda a radiação que incide sobre ele: ou seja, $A=1$ e $E=f(T,\lambda)$. Baseando-se em simples considerações termodinâmicas, Kirchhoff demonstrava que uma cavidade isotérmica deveria ser equivalente a um corpo negro ideal, mesmo se as paredes não fossem perfeitamente absorventes, porque toda a radiação incidente sobre o orífício seria completamente absorvida em múltiplas reflexões dentro da cavidade. As-

sim, a radiação que saísse do orifício deveria ser uma amostra da radiação no interior da cavidade, de mesma "qualidade e intensidade" que a do corpo negro ideal à essa temperatura. Em 1895, Otto Lummer e Willy Wien fabricaram a primeira cavidade para servir como fonte de radiação. Utilizando um aparelho inventado em 1880 por S. Langley, o bolômetro, obtiveram as primeiras curvas de poder emissivo em função de λ e T para a radiação do corpo negro (Fig. 2.1). Estas eram independentes do tamanho, forma e material da cavidade, e só dependiam da temperatura, de modo que quando a temperatura se elevava o máximo da curva se deslocava para a região de λ menor. A *lei de*

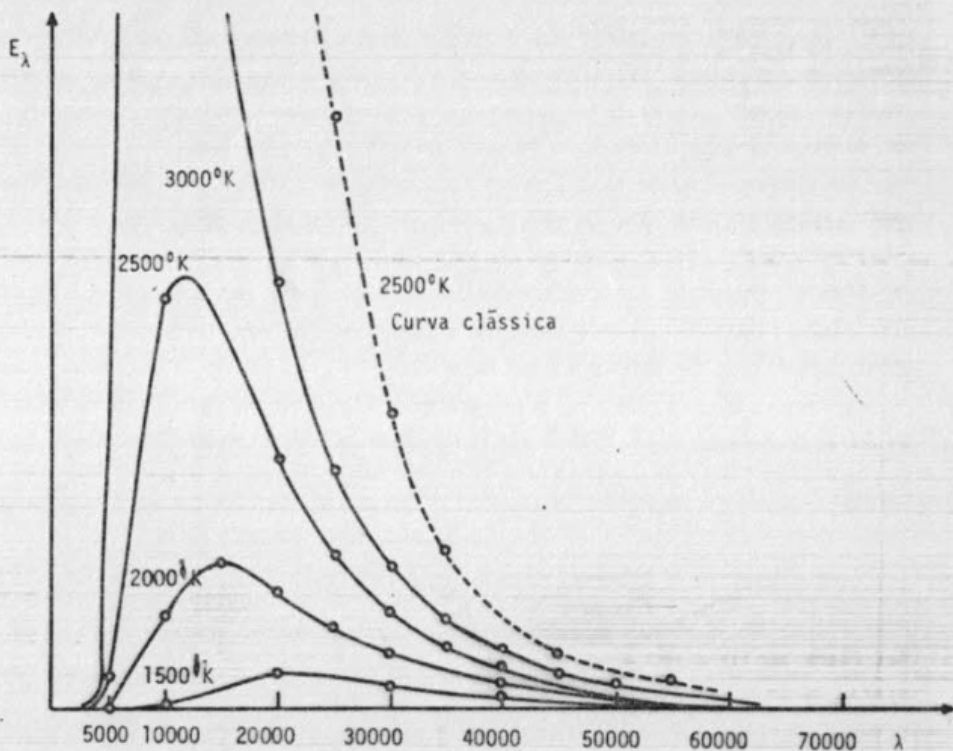



Fig. 2.1 - *Intensidade relativa de radiação do corpo negro em função do comprimento de onda.*

deslocamento de Wien pode ser formulada através da equação:

$$E_\lambda = \lambda^{-5}\mu(\lambda T) \tag{2.2}$$

onde $\mu(\lambda T)$ é a "função universal" já procurada por Kirchhoff.

Em vista do caráter universal da radiação do corpo negro, a procura de

uma dedução teórica da função $\mu(\lambda T)$ atraiu a atenção dos físicos do século XIX. As teorias clássicas, porém, não conseguiam predizer as curvas experimentais.

A lei para o poder emissivo deduzida a partir da mecânica estatística clássica por Lord Rayleigh e J.H. Jeans é:

$$E_\lambda = \frac{8\pi kT}{\lambda^4}$$

A curva não apresenta máximo, e tende a ∞ para altas frequências: esse é o comportamento, já mencionado acima, chamado de "catástrofe do ultravioleta".

Em 1896, Wien conseguiu uma função

$$E_\lambda = C_1\lambda^{-5}e^{-C_2/\lambda T} \tag{2.3}$$

que parecia estar de acordo com os dados experimentais à disposição. Em particular, o máximo de E_λ obtido da eq. 2.3 fazendo

$$\frac{dE_\lambda}{d\lambda} = 0$$

satisfaz a relação

$$\lambda_{max}\, T = \text{cste} \tag{2.4}$$

a qual é verificada experimentalmente. A lei de radiação de Wien, eq. 2.3 provinha porém de uma dedução teórica pouco convincente. Entre 1897 e 1899, Max Plank publicou uma série de trabalhos melhorando a dedução da lei de radiação de Wien. Em 1900 finalmente, obteve a forma definitiva da lei [2]:

$$E_\lambda = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{hc/\lambda kT}-1} \tag{2.5}$$

baseada na introdução de uma constante universal, a constante de Planck

$$h = 6{,}626196(50) \times 10^{-27}\text{erg.seg}$$

e num conceito totalmente novo: os osciladores nas paredes da cavidade, em vez de absorver ou emitir em forma contínua como era de se esperar classicamente, só poderiam emitir ou absorver energia em múltiplos de $h\nu_0$, onde ν_0

é a frequência fundamental de cada oscilador. É interessante notar que Planck, no seu trabalho de 1900, nunca mencionou explicitamente o fato da energia do oscilador ser um múltiplo inteiro de $h\nu_0$; aparentemente ele mesmo não estava bem certo de se a introdução da constante h não era apenas um artifício matemático. E até 1905, quando A.Einstein retomou a questão, parece ser que ninguém reconheceu que Planck havia feito um descobrimento totalmente revolucionário.

1.2 - *O Efeito Fotoelétrico*

No desenvolvimento da teoria quântica por Planck, o conceito de "elementos de energia", ou "quanta", era suposto aplicável apenas ao mecanismo regulando a interação entre matéria e radiação. Entretanto, pouco depois, importantes desenvolvimentos teóricos levaram à generalização do conceito de quantum. Em 1905 Albert Einstein publicou um artigo em que colocava em dúvida a validade geral da teoria eletromagnética da luz: nesse trabalho, comumente conhecido como "o trabalho de Einstein sobre o efeito fotoelétrico", Einstein afirmava que a radiação *se comportava como se* estivesse formada de um número finito de quanta de energia $h\nu$ localizados. Baseava-se para essa afirmação, no estudo de outro fenômeno que não podia ser explicado pelas teorias clássicas: *o efeito fotoelétrico* [2,3,4].

Considere-se o seguinte aparelho (Fig. 2.2):

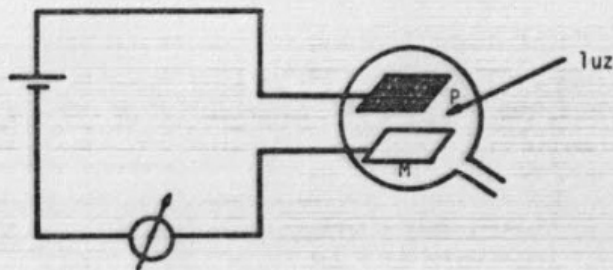



Fig. 2.2 - *O efeito fotoelétrico.*

Quando a luz incide sobre a superfície de um metal M, os elétrons do metal são ejetados e recolhidos por uma placa metálica P carregada positivamente. Uma corrente elétrica circula, cuja intensidade se pode medir.

O efeito parece explicável clássicamente: de acordo com a teoria eletromagnética, as ondas luminosas transportam energia; esta seria absorvida continuamente pelo metal, concentrando-se em alguns elétrons individuais e

conferindo-lhes suficiente energia cinética para vencer a atração do metal e escapar. A energia total adquirida pelo elétron emitido com velocidade v seria

$$E_T = \frac{1}{2} mv^2 + \omega \tag{2.6}$$

onde ω é a *função trabalho* do metal.

A velocidade dos elétrons ejetados pode ser determinada experimentalmente aplicando entre o metal e a placa coletora um *potencial retardador* que freia os elétrons e lhes impede atingir a placa. Desta maneira, o potencial V que anula a corrente é uma medida da energia cinética dos elétrons:

$$eV = \frac{1}{2} mv^2$$

onde e é a carga eletrônica.

Classicamente, o tempo τ necessário para que um elétron possa adquirir uma energia maior que ω é longo (dias, ou mesmo anos). Após esse tempo porém, muitos elétrons deveriam ter energia suficiente para escapar, e uma corrente constante deveria fluir do metal. Aumentando a intensidade da luz, τ deveria diminuir.

Entretanto, os resultados experimentais vão de encontro com o anterior. O que se observa é o seguinte:

(1) a emissão de elétrons pela placa depende apenas da frequência da luz incidente, e *não* de sua intensidade; se a frequência da luz é inferior a um determinado valor ν_0 característico do metal, não circula corrente mesmo se a luz incide por muito tempo.

(2) Se a frequência da luz é maior que ν_0, os elétrons são ejetados com energia cinética maior quanto maior a frequência da luz incidente (Fig. 2.3).

(3) Não se observa intervalo de tempo τ entre a emissão dos elétrons e o instante em que a luz incide sobre a placa.

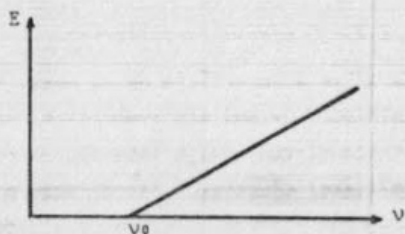



Fig. 2.3 - *Variação da energia dos elétrons emitidos com a frequência* ν.

Einstein conseguiu explicar o efeito fotoelétrico utilizando uma generalização do conceito de Planck de quanta de energia. Supôs que a energia da luz está concentrada em quanta de energia $h\nu$ onde ν é a frequência da radiação. Supôs ainda que um quantum é recebido por um único elétron e não dividido entre todos os elétrons presentes. Então a eq. 2.6 pode ser reescrita como:

$$h\nu = \frac{1}{2} mv^2 + \omega \tag{2.7}$$

Se a frequência ν da radiação incidente é menor que um certo ν_0 dado por

$$\omega = h\nu_0 \tag{2.8}$$

o elétron não consegue vencer a energia de atração do metal. Isto explica a frequência limite da Fig. 2.3. Se porém $\nu > \nu_0$, a energia dos elétrons emitidos é

$$\frac{1}{2} mv^2 = h(\nu - \nu_0)$$

e é maior quanto maior a frequência da luz incidente. Maior intensidade de luz, significa apenas mais quanta da mesma frequência: a velocidade dos elétrons é a mesma, mas a intensidade da corrente aumenta.

2 - "PARTÍCULAS" DE LUZ; OS FÓTONS

Além da radiação do corpo negro e do efeito fotoelétrico, vários outros fenômenos estudados por volta de 1900 vinham confirmar a hipótese de Planck sobre o caráter corpuscular da luz. Em particular, os trabalhos de W.K. Röntgen, J.J. Thomson, W.H. Bragg e muitos outros, sobre os raios X, sugeriam a dupla natureza dos mesmos: corpuscular e ondulatória. De fato, desde o descobrimento dos raios X por Röntgen em 1895, até os experimentos de difração de raios X realizados por Friedrich, Knipping e von Laue em 1913, não se sabia em que categoria colocá-los. Os fenômenos de difração indicavam a natureza ondulatória dos raios X; porém a sua emissão por átomos radioativos, junto com os raios α e β que eram reconhecidamente "corpusculares", e o seu poder de ionizar um gás ao atravessá-lo, sugeriam uma natureza corpuscular. Esta ficou confirmada quando, em 1923, Arthur H. Compton publicou o seu célebre trabalho "Uma teoria quântica do espalhamento de raios X por elementos leves". O *efeito Compton*, como passou a ser chamado posteriormen-

te, foi o principal fator que colocou a teoria quântica da luz sobre um alicerce empírico firme.

2.1 - *A relação de de Broglie*

Já em 1912, W.H. Bragg resumiu a situação da maneira seguinte: "O problema então, acho que é, não de decidir entre duas teorias dos raios X, mas de encontrar uma teoria que possua a capacidade de ambas" [5]. O ponto de vista de Bragg era compartilhado por numerosos físicos experimentais, entre outros Maurice de Broglie. Foi ele quem introduziu o seu irmão mais novo, Louis de Broglie, ao problema. Este iria fazer posteriormente uma contribuição decisiva para o desenvolvimento conceitual da mecânica quântica, com a sua introdução das "ondas de matéria". A verdadeira dedução da *relação de de Broglie* [6] é complexa, e apresentaremos aqui apenas uma versão simplificada.

Se a luz é formada de pequenos corpúsculos, ou fótons que transportam um quantum de energia $h\nu$, qual a massa e o momento de cada fóton? O fóton não tem massa em repouso, mas deve ter massa em movimento. Da relação de Einstein

$$E = mc^2$$

pode-se escrever:

$$m_\nu c^2 = h\nu \tag{2.9}$$

onde chamamos de m_ν a massa do fóton. Assim:

$$m_\nu = \frac{h\nu}{c^2} \tag{2.10}$$

e

$$p_\nu = m_\nu c = h\,\frac{\nu}{c}$$

$$p_\nu = \frac{h}{\lambda} \tag{2.11}$$

A eq. 2.11 é a relação de de Broglie, apresentada em 1924 como parte da tese de doutoramento de Louis de Broglie na Faculdade de Ciências da Universidade de Paris. Ela associa a uma radiação de frequência ν e comprimento de onda λ, uma quantidade de movimento h/λ análoga à de qualquer corpúsculo. A re

lação de de Broglie permite dar uma explicação clara e simples do efeito Compton mencionado acima.

2.2 - *O efeito Compton* [7]

Compton observou que quando uma radiação de alta frequência (por exemplo, raios X) incide sobre algum elemento (o elemento usado por Compton foi o grafite), elétrons e radiação são espalhados em forma totalmente análoga ao espalhamento de bolas de bilhar (Fig. 2.4a). A radiação espalhada é composta, não somente por comprimentos de onda iguais aos da radiação incidente λ, mas também por comprimentos de onda maiores que λ. Como no caso do efeito fotoelétrico, esta observação só pode ser explicada quantitativamente se supôr que a radiação está composta de fótons que obedecem as leis de conservação da energia e momento de partículas materiais. Assim, um fóton incidente de comprimento de onda λ têm energia $E = hc/\lambda$, e momento $p = h/\lambda$ dado pela relação de de Broglie. O fóton espalhado tem comprimento de onda $\lambda' > \lambda$, uma energia $E' = hc/\lambda' < E$ e um momento $p' = h/\lambda' < p$. A diminuição na energia está associada com a interação do fóton com um dos elétrons na substância que causa o espalhamento (Fig. 2.4b).

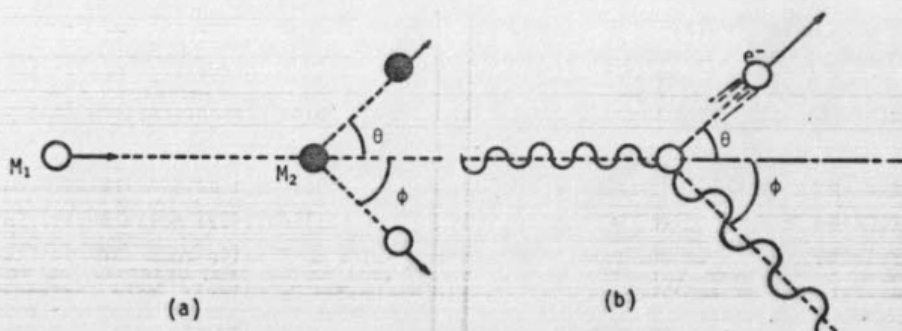



Fig. 2.4 - *Espalhamento de (a) bolas de bilhar, (b) radiação.*

A equação de conservação da energia aplicada ao processo é:

$$h\nu = h\nu' + eI + \frac{m\, v^2}{2} \tag{2.12}$$

onde e é a carga do elétron, I o potencial de ionização e eI o trabalho efetuado para remover o elétron do átomo. Para frequências na região dos raios X, a energia ($h\nu \sim 1000$ eV) é muito maior que a energia de ligação dos elétrons (~ 10 eV) de modo que o termo eI pode ser desprezado como se o elétron espalhado fôsse livre. A equação de conservação do momento na direção x é a

seguinte:

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{h\nu'}{c} \cos \phi + m\, v \cos \theta \tag{2.13}$$

onde m é a massa do elétron e θ e ϕ são os ângulos de espalhamento do elétron e do raio, respectivamente. A equação de conservação do momento na direção y é:

$$0 = \frac{h\nu'}{c} \operatorname{sen} \phi - m\, v \operatorname{sen} \theta \tag{2.14}$$

Eliminando v e θ das duas equações anteriores, obtém-se:

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m\, c} (1 - \cos \phi) \tag{2.15}$$

Inúmeros experimentos realizados por Compton e outros investigadores confirmaram a eq. 2.15 e, consequentemente, a relação de de Broglie utilizada na dedução.

3 - "ONDAS" DE ELÉTRONS

Quando em 1924 de Broglie apresentou a sua tese, a validade da relação $p = h/\lambda$ tinha sido demonstrada experimentalmente para os fótons. Mas a inversa, ou seja, a natureza ondulatória das partículas elementares, ou "ondas de matéria" como de Broglie as chamava, era apenas uma conjetura teórica. Parece ser que os membros do comitê examinador aplaudiram a originalidade do trabalho de de Broglie, mas não acreditaram na realidade das novas ondas. Entretanto, quando um dos examinadores perguntou a de Broglie como poderia se verificar experimentalmente a existência das ondas de matéria, este respondeu que através de experimentos de difração de elétrons em cristais. De fato, de Broglie tinha sugerido o experimento a alguns físicos, os quais porém não o tinham tentado.

Qual a possibilidade de se obter difração de elétrons? Se as partículas tivessem propriedades de ondas, o comprimento de onda delas deveria ser:

$$\lambda_m = \frac{h}{p_m}.$$

Para um elétron com velocidade 3×10^8 cm/seg por exemplo, o comprimento de onda λ_m seria:

$$\lambda_m = \frac{6,62 \times 10^{-27} \text{erg seg}}{9,10 \times 10^{-28} \text{g} \times 3 \times 10^{8} \text{cm/seg}} = 2,4\ \text{Å}$$

Para verificar a existência dessas ondas poderia se fazer um experimento de difração enviando um feixe de elétrons sobre duas fendas, em forma equivalente ao experimento descrito na Sec. 2.1 para ondas de água. Sabe-se porém que a condição para que as interferências sejam observáveis é que a distância entre as fendas seja da ordem de magnitude do comprimento de onda. No caso dos elétrons, precisariam-se fendas à distâncias da ordem do Å; esta é justamente a distância entre átomos num cristal. Em 1927, C. Davisson e L. H. Germer obtiveram os primeiros espectros de difração de elétrons, utilizando um cristal de níquel [3,8].

Num alto vácuo, um feixe de elétrons proveniente de um filamento incandescente, era colimado e acelerado por uma certa diferença de potencial. Quando este feixe incidia sobre a superfície do cristal de níquel, muitos dos elétrons incidentes penetravam no metal, enquanto que outros voltavam. Um observador media a intensidade do feixe de elétrons espalhados em qualquer direção, recebendo-os num coletor, o qual podia ser girado em torno do ponto de incidência no metal. A física clássica previa que os elétrons espalhados emergiriam em todas as direções, com suas intensidades dependendo apenas moderadamente do ângulo de espalhamento e ainda menos da energia dos elétrons do feixe primário. Esta previsões foram verificadas por Davisson e Germer.

Entretanto, durante a experiência, o sistema de vácuo sofreu um acidente de tal modo que o alvo de níquel que estava a uma temperatura elevada foi oxidado pelo ar. Para reduzir a película oxidada, o metal foi colocado em um forno de alta temperatura. Montado o aparelho novamente, novas medidas foram feitas, mas com resultados muito diferentes dos anteriores: ao invés de uma variação contínua da intensidade dos elétrons espalhados com o ângu-

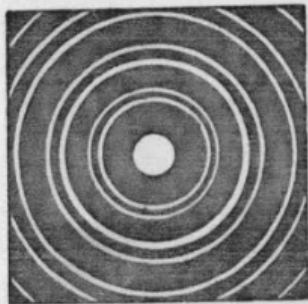



Fig. 2.5 - *Figura de difração de elétrons.*

lo, observaram-se máximos e mínimos (Fig. 2.5): o feixe de elétrons produzia uma figura de difração análoga à de um feixe de luz. Davisson e Germer explicaram a mudança da maneira seguinte: o efeito do aquecimento foi de provocar a transformação dos inúmeros pequenos cristais individuais do níquel em um monocristal com os átomos organizados numa rêde regular.

Consideremos a rêde cristalina formada por núcleos de Ni organizados como indica a Fig. 2.6. Para feixes de elétrons relativamente lentos como

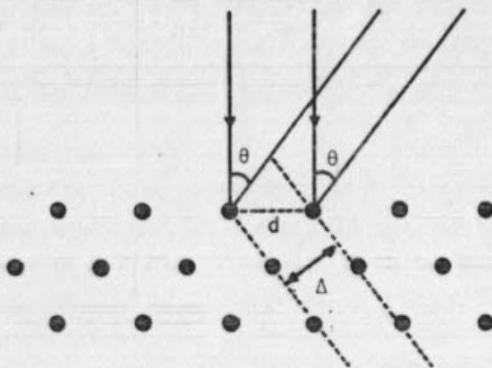



Fig. 2.6 - *Modelo para o espalhamento de elétrons por um monocristal.*

os utilizados por Davisson e Germer, a penetração dos elétrons no cristal é muito pequena, e pode se fazer a suposição de que a difração ocorre como resultado do espalhamento pelos átomos do plano superficial. Assim, o modelo para o espalhamento dos elétrons pode ser o da Fig. 2.6.

O espaçamento d para o cristal de Ni pode ser medido por difração de raios X e é d = 2,15 Å. Observa-se que, se um feixe de elétrons de 54 eV é dirigido perpendicularmente ao alvo de níquel, ocorre um máximo pronunciado de espalhamento na direção que forma um ângulo de 50° com a do feixe incidente. Aplicando a condição de máximo na figura de difração:

$$\Delta = \text{diferença de caminho percorrido pelos dois elétrons} = n\lambda$$

temos

$$d \text{ sen } \theta = n\lambda \tag{2.10}$$

e supondo que o máximo é o primeiro (n=1):

$$\lambda = 2{,}15 \text{ sen } 50° = 1{,}65 \text{ Å}$$

Assim o feixe de elétrons de energia igual a 54 eV é espalhado *como se fosse*

um feixe de luz de comprimento de onda $\lambda = 1{,}65$ Å.
Comparemos este valor com o que obteríamos aplicando a relação de de Broglie aos elétrons de energia cinética T igual a 54 eV. Temos:

$$T = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{p^2}{2m} = 54 \times 1{,}60 \times 10^{-12} \text{ergs.}$$

ou seja:

$$p = \sqrt{2mT} = \frac{h}{\lambda}$$

e

$$\lambda = \frac{6{,}62 \times 10^{-27} \text{erg sec}}{\sqrt{2 \times 9{,}10 \times 10^{-28} \text{g} \times 54 \times 1{,}60 \times 10^{-12} \text{ergs}}} = 1{,}66 \text{ Å}$$

em excelente concordância com o resultado experimental.

4 - REPRESENTAÇÃO UNIFICADA PARA OS CONCEITOS DE PARTÍCULA E DE ONDA

Resumindo a situação, achamos interessante o quadro seguinte adaptado de Pimentel [9]:

A luz parece contínua	*A matéria parece contínua*
A luz se comporta como se estivesse formada por partículas sem massa em repouso e com momento $p_\nu = \frac{h}{\lambda}$	*A Teoria Atômica diz que a matéria é formada de partículas de massa m e momento* $p = mv$
A luz tem propriedades de ondas caracterizadas por λ.	*Um feixe de elétrons se comporta como uma onda de* $\lambda = \frac{h}{m v}$.

Assim, tanto a radiação quanto as partículas elementares são entes de um tipo diferente dos objetos macroscópicos,que podemos chamar de *quantons* [9].Em determinadas circunstâncias apresentam um comportamento semelhante ao de ondas; em outras circunstâncias porém apresentam um comportamento tipicamente corpuscular. O problema é que a maioria de nós tentamos sempre visualizar os conceitos através de analogias com o mundo que conhecemos [10,11], e para isso cada qual usa sua imaginação, originando as mais variadas representações da chamada "dualidade partícula-onda". Procuraremos no que segue,achar

um modelo unificado, matemático, que satisfaça na medida do possível a necessidade de visualização.

4.1 - A Noção de Probabilidade

A teoria corpuscular da luz relaciona a densidade de fótons com a intensidade luminosa: um grande número de fótons por unidade de volume produz um feixe intenso de luz. Na teoria ondulatória, esta intensidade se mede pelo quadrado do modulo* de uma magnitude chamada *amplitude*, que se obtém como solução de uma *equação de ondas* que descreve o sistema em questão. Por isso, se aplicarmos a teoria ondulatória para calcular as variações de intensidade em um experimento de difração, poderemos expressar os resultados em termos da teoria corpuscular sem mais que igualar o quadrado do modulo da amplitude com a densidade de fótons.

Analogamente, em um experimento de difração de elétrons, as manchas circulares que aparecem sobre a placa fotográfica indicam grande densidade de elétrons: esta densidade poderá ser relacionada com o quadrado de uma amplitude Ψ, obtida resolvendo a equação de ondas apropriada.

Note-se que o conceito de densidade de partículas só têm significado quando aplicado a *muitas* partículas. Com efeito, a descrição do comportamento de um só elétron é incerta, e os conceitos de posição e momento de um elétron devem ser substituidos pelos de *probabilidade* de que o elétron tenha uma posição e um momento dados. Se se envia um só elétron através do aparelho de difração, este pode atingir a placa em qualquer ponto. A noção de densidade de elétrons é aplicável a um feixe de elétrons. Uma grande densidade, medida pelo quadrado do modulo de uma amplitude Ψ, está relacionada com uma grande probabilidade. A quantidade $|\Psi|^2$ adquire o significado de uma *densidade de probabilidade* e $|\Psi|^2 d\tau$ o da probabilidade de se achar o elétron num elemento de volume $d\tau$.

4.2 - Modelo para a Representação Unificada: Pacotes de Ondas [3,12]

Vejamos qual a forma possível desta função Ψ. Consideremos uma onda plana monocromática:

$$\Psi(x,t) = A \cos 2\pi\left(\frac{x}{\lambda} - \nu t\right) \tag{2.17}$$

como a representada na Fig. 2.7 ao tempo t, e analisemos o resultado de substituirmos λ pelo valor $\frac{h}{p}$ da relação de de Broglie:

---

* Como a amplitude Ψ é frequentemente uma função complexa, a intensidade é proporcional ao módulo de Ψ ao quadrado:

$$|\Psi|^2 = \Psi^*\Psi$$

$$\Psi(x,t) = A \cos 2\pi\left(\frac{px}{h} - \nu t\right) \qquad (2.18)$$

Se a onda da eq. 2.18 representa a amplitude Ψ cujo módulo ao quadrado está

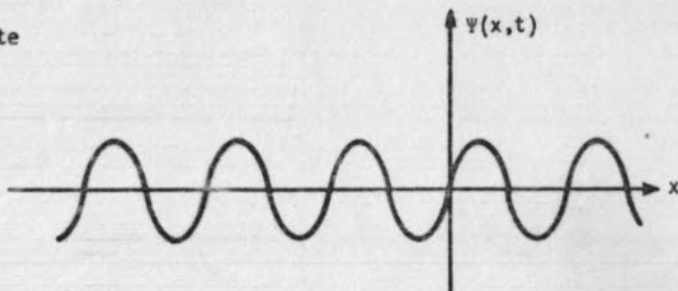



Fig. 2.7 - *Onda plana monocromática.*

relacionado com a probabilidade $|\Psi|^2 dx$ de achar uma partícula num certo dx ao tempo t, haverão em todo o espaço, de $-\infty$ a $+\infty$, regiões de elevada probabilidade e também regiões onde a probabilidade de se achar a partícula é zero. Assim, a função (2.18) não presta para representar a amplitude da probabilidade de distribuição de partículas. Isto porque esquecemos que a relação de de Broglie se aplica ao módulo de p, já que λ é sempre positivo. A onda da eq. 2.18 deveria estar associada a uma partícula com momento $\pm p$, isto é, com igual probabilidade de ter momento $+p$ ou $-p$.

No Cap. IV demonstraremos que a função Ψ que descreve uma partícula livre com momento linear $+p$ ao tempo t é:

$$\Psi(x,t) = 2A\, e^{2\pi i\left(\frac{px}{h} - \nu t\right)} \qquad (2.19)$$

Analogamente, para uma partícula com momento linear $-p$ é:

$$\Psi(x,t) = 2A\, e^{2\pi i\left(-\frac{px}{h} - \nu t\right)} \qquad (2.20)$$

Somando as eqs. 2.19 e 2.20 obtemos a eq. 2.18 o qual confirma a interpretação dada acima. O valor de $|\Psi|^2$ obtido com funções como as das eqs. 2.19 ou 2.20 é:

$$|\Psi|^2 = 2A$$

o qual é constante ao longo de todo o eixo x, de maneira que a partícula se acha totalmente *deslocalizada*. Em compensação, o momento da partícula está perfeitamente determinado.

Para conseguirmos uma função Ψ tal que $|\Psi|^2$ corresponda a uma partícula localizada, consideremos agora uma onda não monocromática na qual o momento é conhecido com uma incerteza $\Delta p/2$ ao redor de um certo valor p_0. Uma onda deste tipo poderia ser escrita como uma soma de infinitas funções $\Psi(x)$ caracterizadas pelos momentos compreendidos entre $p_0-\Delta p/2$ e $p_0+\Delta p/2$:

$$\Psi(x,t) = A\, e^{-i2\pi\nu t} \lim_{N\to\infty} \sum_{n=1}^{N} e^{\frac{i}{\hbar} p_n x}$$

$$= A\, e^{-i2\pi\nu t} \int_{p_0-\Delta p/2}^{p_0+\Delta p/2} e^{\frac{i}{\hbar} px}\, dp$$

$$= A\, e^{-i2\pi\nu t} \left(\frac{h}{2\pi i x}\right) \left[e^{\frac{i}{\hbar}(p_0+\Delta p/2)x} - e^{\frac{i}{\hbar}(p_0-\Delta p/2)x} \right]$$

$$= A\, e^{i2\pi\left(\frac{p_0 x}{h} - \nu t\right)} \left(\frac{h}{\pi x}\right) \operatorname{sen} \frac{\pi\Delta p x}{h} \qquad (2.20)$$

O resultado da eq. 2.20 é uma onda com momento p_0 multiplicada por um fator de atenuação

$$\frac{h}{\pi x} \operatorname{sen} \frac{\pi\Delta p x}{h}$$

que tende a zero quando z tende a infinito. A função $|\Psi(x,t)|^2$ para $t = 0$:

$$\Psi^*(x,0)\Psi(x,0) = \frac{A^2 h^2}{\pi^2 x^2} \operatorname{sen} \frac{\pi\Delta p x}{h}$$

está representada na Fig. 2.8. Observa-se que a partícula cuja amplitude é descrita pela função $\Psi(x,t)$ se encontra aproximadamente localizada num intervalo Δx delimitado pelos nós do fator de atenuação mais próximos da origem:

$$\operatorname{sen} \frac{\pi\Delta p(\pm \frac{\Delta x}{2})}{h} = 0$$

$$\pi\left(\frac{\Delta p}{h}\right)\left(\frac{\Delta x}{2}\right) = \pi$$

$$\frac{\Delta x}{2} = \frac{h}{\Delta p} \qquad (2.21)$$

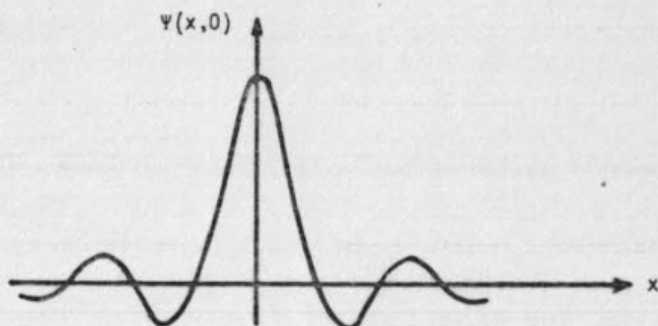



Fig. 2.8 - *Pacote de ondas localizado num intervalo Δx ao tempo t=0.*

4.3 - O Princípio de Incerteza

A eq. 2.21 mostra que quanto maior o intervalo de momentos lineares utilizados na expansão da eq. 2.20, melhor a localização da partícula. Esta equação é uma forma do famoso *princípio de incerteza* de Heisenberg:

$$\Delta p . \Delta x \geqslant h \tag{2.23}$$

segundo o qual é impossível conhecer a posição e o momento de uma partícula *simultaneamente* com qualquer precisão. Se $\Delta p \to 0$, $\Delta x \to \infty$, e vive-versa. Quanto menor a incerteza numa das variáveis (x ou p), maior a incerteza na outra variável (p ou x).

Vejamos com um simples cálculo, quais as consequências deste princípio. Calculemos a incerteza na velocidade de um elétron ($m = 9,1 \times 10^{-28}$g) cuja posição é conhecida com precisão de 1 Å, e na velocidade de uma bolinha de 1g para a qual Δx = 1cm. De acordo com o princípio de incerteza:

$$\Delta v \geqslant \frac{h}{m\ \Delta x}$$

Para o elétron:

$$\Delta v \geqslant \frac{6,6 \times 10^{-27} \text{erg seg}}{9,1 \times 10^{-28} \text{g} \times 10^{-8} \text{cm}} = 0,7 \times 10^{9} \text{cm/seg}$$

Para a bolinha:

$$\Delta v \geqslant \frac{6{,}6 \times 10^{-27}\text{erg.seg}}{1\text{g} \times 1\text{cm}} = 0{,}7 \times 10^{-26}\text{cm/seg}$$

É evidente que a incerteza na velocidade da bolinha é ridiculamente pequena e não precisa ser levada em conta. A incerteza na velocidade do elétron, porém, é muito grande. O principio de incerteza então, é válido para todas as partículas macro e microscópicas, mas seu efeito é desprezível em sistemas macroscópicas,enquanto é uma *característica fundamental e ineludível dos sistemas microscópicos.*

A seguinte ilustração pode ser útil para entender melhor a origem do princípio de incerteza: considere uma bolinha rodando sem atrito sobre uma mesa. Como determinamos a sua velocidade? Tomamos o tempo t_1 ao qual ela passa por um ponto x_1, e o tempo t_2 ao qual ela passa por x_2, e calculamos $v = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$. Consideremos agora um elétron: queremos saber qual a velocidade do elétron quando passa por x_1.Se pretendemos fazer o mesmo que com a bolinha, precisamos enviar um feixe de luz que incida sobre o elétron e que ao ser refletido por ele nos permita "ver" o elétron no instante t_1. Para conhecer a velocidade do elétron, porém, precisaríamos "vê-lo" num instante posterior t_2. Mas acontece que os fótons de luz, e os elétrons são, ambos, partículas quânticas: quando o fóton incide sobre o elétron para nos mostrar a sua posição, o elétron sofre espalhamento, de maneira que a sua trajetória é totalmente mudada.(Isso não acontece com uma bolinha porque a luz que incide sobre ela não afeta a sua trajetória). Assim, se a posição do elétron é perfeitamente conhecida a sua velocidade nesse instante é totalmente desconhecida.

4.4 - Conclusão

Resumindo, todos os quantons, tenham ou não massa em repouso, podem ser representados por uma função Ψ que depende das coordenadas e do tempo, e tal que Ψ^2 é uma medida da densidade de probabilidade de achar o quanton em um certo ponto do espaço, em um certo instante. Neste modelo então, a posição dos quantons não está determinada de maneira precisa mas apenas através de uma função de probabilidade, a qual pode adquirir formas variáveis dependendo do grau de deslocalização dos quantons e da incerteza na sua quantidade de movimento. Veremos, nos capítulos seguintes, como a hipótese de de Broglie que associa a cada partícula uma onda, ou melhor, a cada quanton uma função de onda, dá origem a uma nova teoria física, a mecânica quântica; os métodos da mecânica quântica permitem escrever a equação de onda para os quantons, cuja solução é a função de onda. No limite em que estes se tor

nam suficientemente grandes, a mecânica quântica fornece os mesmos resultados que a mecânica clássica. Este limite determina o que Bohr chamou *o princípio de correspondência*.

REFERÊNCIAS

1 - M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1966).

2 - Para maiores detalhes ver por exemplo G.W. Castellan, *Físico-Química*, (Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 1973).

3 - Ver, por exemplo, M. Karplus e R.N. Porter, *Atoms and Molecules* (Benjamin, New York, 1970).

4 - M. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Benjamin, New York, 1969).

5 - W.H. Bragg, *X-rays and crystals*, Nature 90, 360 (1912).

6 - Referência 1, pág. 243. ?

7 - Ver por exemplo, I. Kaplan, *Nuclear Physics* (Addison-Wesley, Reading, 1964).

8 - O. Oldenberg e W. Holladay, *Introdução à Física Atômica e Nuclear*, traduzido por S. Watanabe, Blücher, EdUSP, São Paulo, 1971).

9 - G.C.Pimentel e R.D.Spratley, *Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics*, (Holden-Day, San Francisco, 1969).

10 - M. Bunge, *Foundations of Physics*, (Springer-Verlag, Berlim, 1967).

11 - R.P. Feynman, R.B. Leighton e M. Sands, *The Feynman Lectures on Physics*, vol. III, (Addison-Wesley, World Student Series Edition, Reading, 1963).

12 - Descrevemos aqui uma aplicação particular da *integral de Fourier*. Para maiores detalhes ver, por exemplo, J.L. Powell e B. Crasemann, *Quantum Mechanics* (Addison-Wesley, Reading, 1961).

EXERCÍCIOS

1 - Procure algumas experiências importantes, além das que foram estudadas neste capítulo, que mostram a necessidade de se rever as teorias clássicas.

2 - Calcular o comprimento de onda de um fóton de luz visível de frequência $1{,}2 \times 10^{15}\,seg^{-1}$. Qual a energia desse fóton em ergs?

3 - Qual das seguintes afirmações a respeito da radiação do corpo negro é *incorreta?*

a) Um corpo negro ideal é um corpo hipotético que emite radiação em to-

dos os comprimentos de onda.

b) A energia *total* emitida por um corpo negro aumenta quando a temperatura aumenta.

c) Quanto menor a temperatura, maior a probabilidade de que o corpo negro emita radiação de frequências altas e não de baixas.

d) Um corpo negro a 1000°C emite mais radiação no infravermelho do que no visível.

4 - A radiação mais intensa do sol aparece em 4750 Å, na zona azul-verde do espectro visível. Estime a temperatura na superfície do sol.

5 - O comprimento de onda limite de luz para emissão de elétrons de uma superfície de Li é 5200 Å. Calcular a velocidade dos elétrons emitidos por absorção de luz de comprimento de onda 3600 Å.

6 - A partir das equações de conservação da energia e do momento, mostre que a diferença entre o comprimento de onda da radiação incidente e emitida no efeito Compton é dada pela eq. 2.15.

7 - Calcule a quantidade de movimento de um fóton de frequência $1,1 \times 10^{15}$ seg^{-1}.

8 - a) Uma bola de base ball de 200g é jogada com uma velocidade 3×10^{3} cm seg^{-1}. Calcule o comprimento de onda de de Broglie.

b) Qual a velocidade que deve ter essa mesma bola para ter o mesmo comprimento de onda de de Broglie que um elétron de 40 eV de energia?

9 - Determine o ângulo de máximo espalhamento para um feixe de elétrons de 75 eV com um cristal de níquel, no experimento de Davisson-Germer.

10 - Represente graficamenete a função resultante de somar duas ondas de mesma amplitude A, em fase ao tempo t = 0, com comprimento de onda λ_1 e $2\lambda_1$ respectivamente.

11 - Represente graficamente um pacote de ondas localizado em volta de $x = a$ ao tempo $t = 0$.

12 - Calcule a incerteza no momento, na velocidade, na energia cinética e na posição de uma partícula representada por um pacote de ondas formado por todas as ondas de amplitude A e comprimento de onda λ entre 2000 e 4000 Å.

CAPÍTULO III - FUNDAMENTOS DA MECÂNICA QUÂNTICA

1 - REGULARIDADES NOS ESPECTROS [1,2]

Os primeiros intentos de formulação de uma teoria quântica do átomo surgiram para explicar os espectros de emissão atômicos.

Desde os começos da espectroscopia, introduzida por Newton no século XVII, sabia-se que se um feixe de luz proveniente de um gás incandescente era incidido sobre um espectrógrafo, se obtinham series de linhas que apresentavam regularidades que não podiam ser atribuidas à coincidências acidentais. Por exemplo, no espectro de H, observavam-se*:

$\bar{\nu}_1 = 82.258{,}27 cm^{-1}$,

$\bar{\nu}_2 = 97.491{,}28 cm^{-1}$,

$\bar{\nu}_5 = 15.232{,}97 cm^{-1}$,

sendo que $\bar{\nu}_5$ é exatamente igual à diferença $\bar{\nu}_2 - \bar{\nu}_1$.

Em 1864, Mitscherlich foi o primeiro em notar que a explicação das regularidades observadas devia ser procurada na *estrutura interna* de átomos e moléculas. Inaugurou-se então, a fins do século XIX, uma intensa procura de regularidades numéricas nos espectros.

Foi por essa época que um professor de colégio na Suiça, J.J. Balmer, devoto de numerologia, recebeu de um amigo os valores dos comprimentos de onda das primeiras linhas do espectro de emissão do átomo de hidrogênio na região do visível. Em 1885, Balmer publicou a seguinte expressão para os comprimentos de onda em milimetros:

$$\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - 2^2} \qquad m = 3,4,5,6$$

onde $h = 3645{,}6 \times 10^{-7}$mm**. Balmer também prediz para essa série:

(1) a existência de uma quinta linha cujo λ corresponderia à $m = 7$. (Esta foi descoberta pouco depois, juntamente com outras sete linhas, correspondente a $m = 8,9,\ldots,14$).

(2) a não existência de linhas com comprimento de onda menor que 6562×10^{-7}mm (correspondente a $m = 2$).

---

* Os espectroscopistas preferem usar números de onda em vez de λ, porque a energia é proporcional a $\bar{\nu}$. Por outro lado, preferem $\bar{\nu}$ a ν, porque medem comprimentos de onda, e o cálculo de $\nu = c/\lambda$ envolve a introdução davelocidade da luz no vácuo, c, que é conhecida com muito menor precisão que λ.

** Esta constante nada têm a ver com a constante de Planck.

(3) a convergência da serie para um limite, $\lambda_{lim} = 3645,6 \times 10^{-7}$mm (correspondente a $m \to \infty$).

Logo depois, Runge, Rydberg e outros, também desenvolveram equações mais gerais que a de Balmer e que incluiam a esta como um caso particular. Mais tarde foram descobertas outras séries de linhas no espectro do hidrogênio, em outras regiões do espectro da radiação eletromagnética, que obedeciam à formula geral:

$$\frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \tag{3.1}$$

onde R_H era uma constante, n_1 e n_2 eram números inteiros, e $n_2 > n_1$. As linhas podiam ser classificadas em séries caracterizadas pelo valor de n_1:

$n_1 = 1$; $n_2 = 2,3,4,...$	série de Lyman
$n_1 = 2$; $n_2 = 3,4,5,...$	série de Balmer
$n_1 = 3$; $n_2 = 4,5,6,...$	série de Paschen
$n_1 = 4$; $n_2 = 5,6,7,...$	série de Brackett
$n_1 = 5$; $n_2 = 6,7,8,...$	série de Pfund

Quando $n_2 \to \infty$, atingia-se o valor limite da série:

$$\frac{1}{\lambda_\infty} = R_H\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{\infty}\right) = \frac{R_H}{n_1^2}$$

O espectro tinha o aspecto da Fig. 3.1.

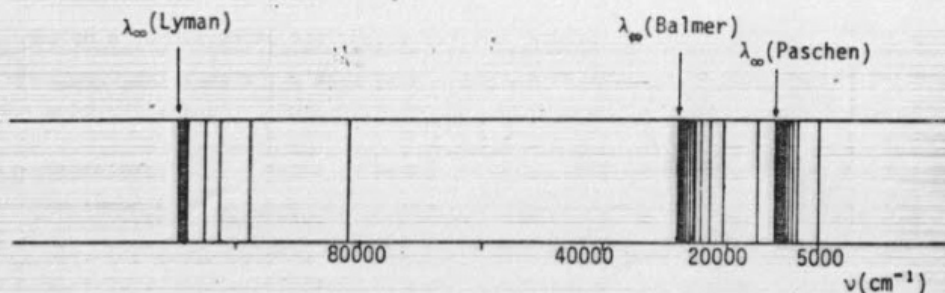



Fig. 3.1 - *Representação esquemática do espectro do átomo de hidrogênio.*

Os princípios apresentados para o átomo de hidrogênio eram válidos também para átomos com mais elétrons, em particular os metais alcalinos. Em todos os casos encontravam-se regularidades, linhas cujo número de onda eram somas ou diferenças entre outros pares de linhas do mesmo espectro.

Finalmente, em 1908, Ritz formulou o *Princípio de Combinação*, segundo o qual:

(1) todos os átomos possuem um conjunto de termos $T_1, T_2, \ldots$ que lhes são característicos.

(2) as linhas dos espectros correspondem à diferenças entre pares de termos.

Parecia evidente que este termos e, consequentemente os espectros, deviam estar relacionados com a estrutura do átomo. Até 1913, porém, as tentativas de relacionamento entre os espectros e um modelo atômico não foram bem sucedidas.

2 - *O MODELO ATÔMICO DE BOHR*

Em 1913, Niels Bohr propôs o seu famoso modelo atômico. Mesmo que sem oferecer justificativa rigorosa, Bohr postulou um modelo que explicava perfeitamente o espectro do átomo de hidrogênio.

O modelo de Bohr para o átomo consiste num núcleo central com uma carga $+Ze$ onde Z é o número atômico, e um elétron de carga $-e$ girando ao redor do núcleo com velocidade v numa órbita de raio r. De acordo com a teoria eletromagnética clássica, uma carga em movimento acelerado emite radiação. Entretanto se o elétron percorrendo a sua órbita emitisse radiação continuamente, acabaria perdendo a sua energia e cairia no núcleo. Como isso evidentemente não acontece, Bohr propôs simplesmente que o elétron *não* emite luz enquanto percorre uma órbita estacionária.

Os postulados de Bohr podem ser enunciados da seguinte maneira:

(1) o elétron percorre órbitas circulares ao redor do núcleo.

(2) enquanto o elétron está numa órbita, não emite nem absorve luz. Diz-se que o elétron se encontra num estado estacionário.

(3) o elétron percorre uma determinada órbita n, com momento angular:

$$p_\theta = n\left(\frac{h}{2\pi}\right) = n\hbar, \qquad n = 1,2,\ldots \tag{3.2}$$

(A constante $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, chamada de "h cortado", aparece frequentemente em mecânica quântica).

(4) quando o elétron passa de um estado estacionário para outro, emite ou absorve luz de frequência $\nu = \frac{\Delta E}{h}$ onde ΔE é a diferença de energia entre os dois estados. Diz-se que o elétron fez uma *transição* do estado inicial ao estado final.

O terceiro postulado pode parecer arbitrário, porém não é difícil de se chegar a ele através de uma simples analogia com as ondas estacionárias numa circunferência: se supõe que em um estado estacionário do átomo de hidrogênio a onda "associada" ao elétron deve ser uma onda estacionária "monta

da" sobre a órbita, como indica a Fig. 3.2a. Deve se tomar cuidado porém para não interpretar este modelo como sendo real.

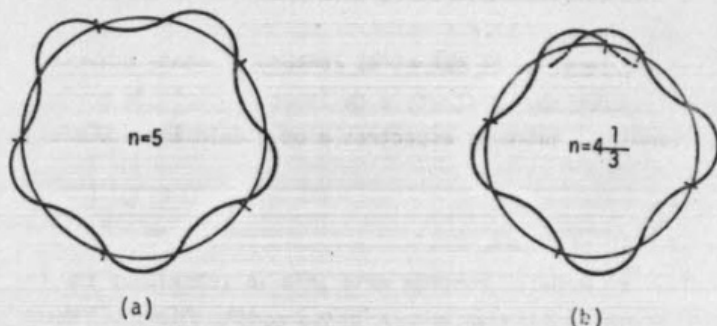



Fig. 3.2 - *Representação de de Broglie de um elétron numa órbita de Bohr.*

Para que se estabeleça uma onda estacionária sobre um perímetro de $2\pi r$ a onda deve ser tal que:

$$2\pi r = n\lambda \qquad n = 1,2,3,... \tag{3.3}$$

Se n não fosse um número inteiro, as posições dos máximos e mínimos mudariam em cada volta, e a onda não seria estacionária (Fig. 3.2b). Aplicando a relação de de Broglie à eq. 3.3, temos:

$$2\pi r = n\,\frac{h}{p} = \frac{nh}{mv} = \frac{nhr}{p_\theta}$$

ou seja $p_\theta = n\hbar$, como se queria demonstrar.

Um elétron girando ao redor do núcleo em uma órbita de raio r e com velocidade v (Fig. 3.3) acha-se sujeito a duas forças contrárias: a atração eletrostática que o núcleo de carga (+Ze) exerce sobre ele: $-\frac{Ze^2}{r^2}$, e a força centrífuga: $\frac{mv^2}{r}$.

A condição de estabilidade da órbita é:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{r^2} \tag{3.4}$$

Utilizando o terceiro postulado,

$$m\,v\,r = n\,\hbar \tag{3.5}$$

e substituindo (3.5) em (3.4):

$$r_n = \frac{n^2\hbar^2}{Ze^2M} \tag{3.6}$$

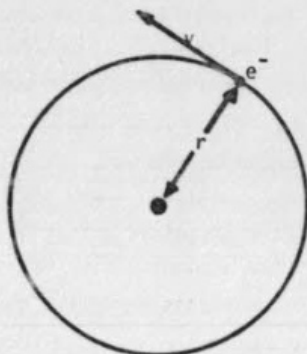



Fig. 3.3 - *Orbita de Bohr.*

A eq. 3.6 implica em que o elétron não pode percorrer qualquer órbita circular em volta do núcleo: pelo contrário, o raio da órbita pode ter apenas os valores

$$\frac{\hbar^2}{Ze^2m}, \quad \frac{4\hbar^2}{Ze^2m}, \quad \frac{9\hbar^2}{Ze^2m}, \ldots$$

Em particular, para o átomo de hidrogênio (Z=1) na órbita mais próxima ao núcleo:

$$r_1 = a_0 = \frac{\hbar^2}{e^2m} = 0{,}52917715(81)\ \text{Å} \tag{3.7}$$

O raio a_0 é o bohr, utilizado como unidade de distância atômica.

A energia E_n do elétron na órbita n é:

$$E_n(\text{total}) = E_n(\text{cinética}) + E_n(\text{potencial}) = \frac{1}{2}\, m v_n{}^2 - \frac{Ze^2}{r_n}$$

Da eq. 3.4. $m v_n{}^2 = \frac{Ze^2}{r_n}$, e consequentemente,

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Ze^2}{r_n} \tag{3.8}$$

A energia total é a metade da energia potencial. Esta propriedade (teorema do Virial) é válida para os sistemas nos quais o potencial é uma função homogênea de grau um nas coordenadas.

Substituindo r_n pelo seu valor (eq. 3.6):

$$E_n = -\left(\frac{e^4m}{2\hbar^2}\right) \cdot \frac{Z^2}{n^2} \tag{3.9}$$

A energia depende apenas do número inteiro n: devido ao fato de n só poder tomar valores discretos, também E_n só pode ter determinados valores; assim o número n é responsável pela quantização da energia e se denomina *número quântico*. É interessante notar que as energias são *todas negativas*, tendendo à zero quando $n \to \infty$; isto é consequência da escolha como zero de energia potencial, do estado em que o elétron e o núcleo estão infinitamente separados; a energia em qualquer estado ligado é menor que no estado separado (por que é mais estável) e por isso é negativa. As energias em ordem crescente correspondem a ordem crescente do número quântico: os E_n são chamado de *níveis de energia*. O diagrama de níveis para o hidrogênio no modelo de Bohr está indicado na Fig. 3.4.

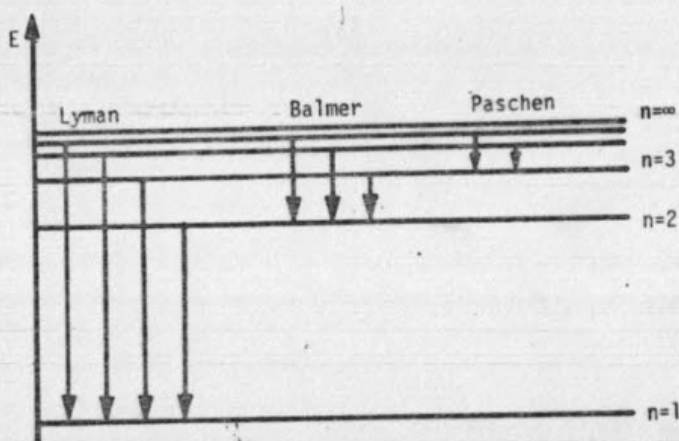



Fig. 3.4 - *Diagrama de níveis e transições para o átomo de hidrogênio.*

As setas indicam as possíveis transições. No diagrama as setas tem sido juntadas (arbitrariamente) de acordo ao nível final de energia.. Calculemos o número de onda correspondente a uma transição do nível n_1 ao nível n_2 do átomo de hidrogênio:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\ c\ \bar{\nu}_{1\to2} = -\frac{e^4 m}{2\hbar^2}\left(\frac{1}{n_2^{\ 2}} - \frac{1}{n_1^{\ 2}}\right)$$

ou

$$\bar{\nu}_{1\to2} = \frac{e^4 m}{2\hbar^2 hc}\cdot\left(\frac{1}{n_2^{\ 2}} - \frac{1}{n_1^{\ 2}}\right) = \text{cste}\left(\frac{1}{n_2^{\ 2}} - \frac{1}{n_1^{\ 2}}\right)$$

A constante que se encontra na frente do parêntesis, é *por definição*, a constante de Rydberg para o átomo de hidrogênio:

o qual coincide com o valor experimental eq. 3.1. Daí o grande sucesso da teoria de Bohr.

A teoria de Bohr pode ser aplicada a qualquer íon que possua apenas um elétron. Assim os níveis de energia de He^+ (um átomo de He que perdeu um elétron), Li^{++}, Be^{+++},... etc. são convenientemente descritos pelo modelo simples de Bohr. Todos estes sistemas, constituidos por núcleos de carga (+Ze) e um elétron se denominam *átomos hidrogenóides*.

3 - *UNIDADES ATÔMICAS*

Anteriormente o raio de Bohr, a_0, foi definido como unidade de distância atômica:

$$a_0 = r_1(H) = 0{,}529 \text{ Å} = 1 \text{ bohr}$$

Do mesmo modo, a energia do nível fundamental do átomo de hidrogênio fornece uma unidade atômica de energia. Aplicando a eq. 3.8 ao átomo de H temos:

$$E_1(H) = -\frac{1}{2}\frac{e^2}{a_0} \tag{3.10}$$

A unidade atômica de energia é o *hartree* e se define como:

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0} \tag{3.11}$$

Assim, em geral:

$$E_n = -\frac{1}{2}\frac{Z^2}{n^2} \text{ hartrees} \tag{3.12}$$

Frequentemente, os valores experimentais são dados em *elétron-volts* (eV). O eV é a energia adquirida por um elétron quando é acelerado por uma diferença de potencial de 1 volt:

$$1 \text{ eV} = 1{,}6 \times 10^{-19} \text{coulomb} \times 1 \text{ volt} = 1{,}6 \times 10^{-19} \text{joules} ,$$

$$= 1{,}6 \times 10^{-12} \text{ergs} \cdot$$

Em relação ao hartree, é:

$$1 \text{ hartree} = 27{,}21 \text{ eV}$$

4 - *POTENCIAL DE IONIZAÇÃO*

O potencial de ionização se define como a energia necessária para retirar um elétron de um átomo. O primeiro potencial de ionização I_Z^{I}, corresponde a retirar o elétron mais externo do átomo; I_Z^{II} é a energia para retirar o segundo elétron, etc.... Em geral, para ionizar um átomo retirando um elétron da órbita n_i:

$$I_Z^{i} = \Delta E_{n_{i\to\infty}} = \frac{1}{2}\left(\frac{Z^2}{n_i^{2}} - \frac{1}{\infty}\right) \text{ hartrees} \qquad (3.13)$$

Para o hidrogênio no seu estado fundamental:

$$I_Z^{I}(H) = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{1}{\infty}\right) = \frac{1}{2} \text{ hartree} = 13,6 \text{ eV} \qquad (3.14)$$

É interessante notar que o potencial de ionização é sempre positivo para um átomo ou íon estável.

5 - *ESPECTROS DE EMISSÃO E DE ABSORÇÃO*

Na Fig. 3.4 as transições indicadas correspondem à passagens de um nível de energia maior à um nível de energia menor por *emissão* de um fóton de luz de comprimento de onda $\lambda = \frac{hc}{\Delta E}$. Há dois mecanismos principais pelos quais um átomo pode se excitado a um nível de energia acima do seu estado fundamental: a absorção de um fóton de luz cuja energia é exatamente a certa para passar a um nível mais elevado; e a colisão do átomo com outra partícula, durante a qual parte da energia cinética é transformada em energia eletrônica.

O primeiro mecanismo pode ser aproveitado para se obter o *espectro de absorção* da amostra. Incide-se a radiação de uma lâmpada de filamento (por exemplo uma lâmpada de filamento de tungsteno, que fornece uma distribuição continua de radiação com todos os comprimentos de onda entre 3000 Å e 10.000 Å aproximadamente) sobre a amostra e analisa-se o espectro da radiação emergente. As frequências correspondentes às transições permitidas entre os níveis dos átomos são absorvidas,e na placa fotográfica estas aparecem como linhas claras sobre o fundo escuro.

Para excitar os átomos pelo mecanismo de colisão,duas das técnicas experimentais mais utilizadas são as descargas elétricas e as temperaturas elevadas (por exemplo, nas chamas). O espectro da radiação emitida pelos átomos quando retornam ao seu estado fundamental apresenta linhas características (escuras sobre fundo claro) que constituem o *espectro de emissão* da amos

tra.

Como a maioria dos átomos estão, a temperatura ambiente, no seu estado fundamental, o espectro de absorção apresenta apenas linhas correspondentes às transições entre o estado fundamental e estados excitados. O espectro de emissão porém, contém em geral um maior número de linhas, porque quando o átomo se encontra num estado excitado pode voltar ao estado fundamental por uma variedade de caminhos.

6 - A PROCURA DE UM MODELO MATEMÁTICO PARA O ÁTOMO

Como vimos anteriormente, a teoria de Bohr para o átomo explica de modo convincente certos dados experimentais, mas apresenta um certo número de fortes limitações. Enquanto a teoria de Bohr prediz corretamente as séries espectrais do hidorgênio e outros átomos hidrogenóides, ela falha no tratamento dos espectros de átomos possuindo mais de um elétron. Várias tentativas posteriores [2] de modificação da teoria de Bohr não obtiveram sucesso, até que finalmente surgiu o modelo matemático da mecânica quântica.

Historicamente a mecânica quântica se desenvolveu paralelamente por dois caminhos diferentes. Erwin Schrödinger formulou em 1926 a mecânica ondulatória baseando-se em que os movimentos eletrônicos podiam ser tratados como ondas; considerou que os estados estacionários em um átomo ou molécula eram comparáveis a ondas estacionárias, e consequentemente, que a equação de ondas que descreve o movimento de um elétron preso dentro de um átomo ou molécula deveria ser uma equação análoga à que se emprega para descrever um sistema de ondas estacionárias, ou seja, com *condições de contôrno*. Werner Heisenberg, independentemente e um pouco antes, obteve os mesmos resultados que Schrödinger por outra formulação, chamada de mecânica de matrizes. Apesar da aparência completamente diferente, as formulações de Heisenberg e Schrödinger são equivalentes, e ambas são casos particulares da teoria quântica mais geral de P.A.M. Dirac e J. von Neumann.

O formalismo que se utiliza em química quântica é o de Schrödinger. Apresentaremos primeiro uma dedução elementar e *não rigorosa* da equação de Schrödinger, para níveis estacionários de um elétron sujeito a um potencial V.

No Cap. I vimos que a equação que rege o movimento de uma onda plana é:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial t^2} \qquad (1.11)$$

cuja solução é:

$$\Psi = A \text{ sen } 2\pi(\frac{x}{\lambda} - \nu t) \qquad (1.10)$$

Vimos também que pelo princípio de superposição, podem se construir ondas estacionárias,

$$\Psi = 2 A \text{ sen } \frac{2\pi x}{\lambda} \cdot \cos 2\pi\nu t \qquad (1.13)$$

que também são soluções da equação (1.11). A função (1.13) pode ser reescrita como:

$$\Psi = f(x) \cos 2\pi\nu t \qquad (3.15)$$

e esta pode ser substituida na eq. 1.11 obtendo-se:

$$\cos 2\pi\nu t \cdot \frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{1}{v^2} f(x)(2\pi\nu)^2 \cos 2\pi\nu t$$

ou

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2\nu^2}{v^2} f(x) \qquad (3.16)$$

A eq. 3.16 não contêm a variável t, e consequentemente não contêm derivadas parciais. Como $v = \lambda\nu$, a eq. 3.16 pode ser reescrita como:

$$\frac{d^2 f(x)}{dx^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2} f(x) \qquad (3.17)$$

É importante assinalar que nem todas as soluções possíveis desta equação têm significado físico. As únicas aceitáveis são as que satisfazem as condições de *continuidade*, que estabelecem que para os valores de x de um intervalo determinado, f(x) deve ser contínua, finita e unívoca, e as de *limites* impostas pelas restrições físicas que atuam sobre o sistema.

Para um elétron que se move no espaço, a eq. 3.17 pode ser generalizada:

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi \qquad (3.18)$$

onde Ψ é uma função das coordenadas cartesianas x,y e z. O operador

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

recebe o nome de *Laplaciano* e é simbolizado por ∇^2. Assim:

$$\nabla^2\Psi = -\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\Psi \qquad (3.19)$$

Utilizando a relação de de Broglie para substituir o comprimento de onda λ por $\frac{h}{mv}$ a eq. 3.19 se transforma em

$$\nabla^2\Psi = -\frac{m^2v^2}{\hbar^2}\Psi \qquad (3.20)$$

onde o símbolo $\hbar$ representa $\frac{h}{2\pi}$. A energia total é $E_T = \frac{1}{2}mv^2 + V$, de maneira que $v^2 = \frac{2}{m}(E-V)$. Substituindo na eq. 3.20 e rearranjando:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V\right)\Psi = E\Psi \qquad (3.21)$$

ou

$$H\Psi = E\Psi \qquad (3.22)$$

onde

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2+V \qquad (3.23)$$

A eq. 3.22 é a equação de Schrödinger para níveis estacionários de uma partícula de massa m sujeita a um potencial V.

Ressaltamos que o tratamento anterior *não é de modo algum uma demonstração* da equação de Schrödinger. Apenas pretende mostrar que, se aceitarmos a hipótese de de Broglie, e se o movimento do elétron for análogo a um sistema de ondas estacionárias, a eq. 3.22 é o tipo de equação que se deve esperar.

A função $\Psi(x,y,z)$ que se obtém da eq. 3.22 é comumente denominada *função de onda*.

7 - *OS POSTULADOS DA MECÂNICA QUÂNTICA* [4,5]

O formalismo da mecânica quântica pode ser introduzido de maneira simples e prática através de quatro postulados, em forma análoga à que se utiliza para introduzir as leis da termodinâmica ou a geometria Euclidiana. Limitaremo-nos, porém a formulação não relativista.

POSTULADO I:

Qualquer estado de um sistema dinâmico de N partículas pode ser descrito por uma função

$$\Psi(q_1, q_2, \ldots, q_{3N}, t)$$

das 3N coordenadas espaciais e do tempo. A quantidade

$$\Psi^*\Psi d\tau$$

onde $d\tau$ é o elemento de volume no espaço das 3N coordenadas e do tempo, e Ψ^* é a função complexa conjugada de Ψ, representa a probabilidade de se encontrar, ao instante t a partícula 1 entre q_1 e q_1+dq_1, q_2 e q_2+dq_2, q_3 e q_3+dq_3 a partícula 2 entre q_4 e q_4+dq_4... etc. Ou seja, toda a informação acerca das propriedades do sistema está contida na função Ψ.

Se a função Ψ não depende explicitamente do tempo, diz-se que o sistema se encontra num estado estacionário.

Para que a função Ψ possa dar origem a uma probabilidade, ela tem que se sujeitar a certas condições:

(1) deve ser contínua, assim como todas as suas derivadas.

(2) deve ser mono-valorada (isto é, para um determinado valor de 3N+1 variáveis, deve ter um só valor).

(3) deve ser tal que:

$$\int_{\text{todo espaço}} \Psi^*\Psi d\tau = 1 \tag{3.24}$$

Esta última implica simplesmente que a probabilidade de se encontrar o sistema em *algum* lugar do espaço de 3N dimensões deve ser igual a um. Uma consequência da eq. 3.24 é que Ψ deve valer zero no infinito. Esta integral é a *integral de normalização*. Uma função Ψ que obedece a eq. 3.24 é uma função *normalizada*.

POSTULADO II

A cada propriedade física do sistema, corresponde um *operador hermitiano linear*. Os operadores são obtidos a partir das expressões clássicas, aplicando as regras seguintes:

(1) o tempo e as outras coordenadas ficam iguais.

(2) o momento p_q em coordenadas cartesianas é substituido pelo operador diferencial

$$\left(-\, i\hbar \frac{\partial}{\partial q}\right) \tag{3.25}$$

Para entender este postulado precisam-se introduzir vários conceitos novos:

- *um operador* é um símbolo que manda "operar" sobre o que está depois do símbolo. Assim, na expressão $\sqrt{2}$, o símbolo $\sqrt{}$ é um operador que manda tirar a raiz quadrada do número 2. Da mesma maneira, na expressão $\frac{d}{dx}(x^2+5x+1)$, $\frac{d}{dx}$ é um operador que manda fazer a derivada da função x^2+5x+2. Geralmente os operadores não comutam: dados dois operadores $\hat{P}$ e $\hat{Q}$, em geral $\hat{P}\hat{Q} \neq \hat{Q}\hat{P}$.

- *um operador linear* é aquele que obedece:

$$\hat{P}(f+g) = \hat{P}f + \hat{P}g$$

e

$$\hat{P}af = a\hat{P}f \quad (a = \text{cste}).$$

Em mecânica quântica, só se utilizam operadores lineares.

- *um operador hermitiano* é aquele que obedece:

$$\int_{\substack{\text{todo o}\\ \text{espaço}}} \Psi_i^*(\hat{P}\Psi_j)d\tau = \int_{\substack{\text{todo o}\\ \text{espaço}}} (\hat{P}^*\Psi_i^*)\Psi_j d\tau$$

ou, utilizando uma notação mais prática (notação de Dirac):

$$< \Psi_i|\hat{P}|\Psi_j > = < \hat{P}\Psi_i|\Psi_j > \tag{3.26}$$

Veremos que todas as propriedades físicas só podem estar associadas a operadores hermitianos, porque estes são os únicos que garantem que os seus autovalores sejam reais.

Como exemplo da aplicação das regras (1) e (2) vamos construir o operador mecânico-quântico correspondente à energia cinética T. A expressão clássica para a energia cinética de uma partícula em coordenadas cartesianas é:

$$T = \frac{1}{2} m(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2) = \frac{1}{2m} (p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2) \tag{3.27}$$

O operador correspondente a $p_x{}^2$ equivale a aplicar duas vezes consecutivas o operador $\hat{p}_x$:

$$\hat{p}_x{}^2 = (- i\hbar \frac{\partial}{\partial x})(- i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) = - \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{3.28}$$

Assim:

$$\hat{T} = - \frac{\hbar^2}{2m} (\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}) = - \frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \tag{3.29}$$

Para tentar justificar de forma razoável a segunda regra do Postulado II daremos o seguinte argumento. Consideremos a eq. 3.20 da secção anterior,

$$\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2} = -\frac{m^2v^2}{\hbar^2}\Psi \qquad (3.20)$$

Rearranjando, podemos escrever:

$$\frac{1}{2}mv^2\Psi = -\frac{1}{2m}\left[\hbar^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + \hbar^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial y^2} + \hbar^2\frac{\partial^2\Psi}{\partial z^2}\right] \qquad (3.30)$$

Se não fosse pela função Ψ, seríamos tentados a ver uma semelhança entre esta equação e a equação clássica 3.27. Do lado direito da eq. 3.30 temos um operador que manda fazer a soma das derivadas segundas de Ψ com relação a x, y e z e multiplicar o resultado por $(-\frac{\hbar^2}{2m})$. Podemos escrever:

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right]$$

que é a eq. 3.29 deduzida acima a partir do Postulado II.

O operador mais importante da mecânica quântica é o Hamiltoniano $\hat{H}$ associado à energia total do sistema. Como a energia potencial V em geral só depende das coordenadas, o operador associado $\hat{V}$ permanece igual a V. Assim, para uma partícula num potencial V qualquer:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + \hat{V}(q) \qquad (3.31)$$

POSTULADO III

Dado um operador $\hat{P}$ associado a uma propriedade P, e um conjunto de sistemas idênticos caracterizados pela função Ψ, o resultado de uma série de medições da propriedade P sobre diferentes membros do conjunto, em geral não é o mesmo para todos. Obtém-se uma distribuição de resultados, cujo valor médio é:

$$\overline{P} \equiv \langle \hat{P} \rangle = \frac{\langle \Psi|\hat{P}|\Psi \rangle}{\langle \Psi|\Psi \rangle} \qquad (3.32)$$

Se a função Ψ está normalizada,

$$\langle \Psi|\Psi \rangle = 1 \text{ e } \overline{P} = \langle \Psi|\hat{P}|\Psi \rangle$$

Para tornar mais clara esta relação, tomemos um exemplo simples: o cálculo da

nota média obtida pelos alunos numa certa prova. Se n_1 alunos obtiveram ω_1, n_2 obtiveram ω_2, etc... a média é:

$$\bar{\omega} = \frac{n_1\omega_1+n_2\omega_2+\ldots+n_n\omega_n}{n_1+n_2+\ldots+n_n}$$

Para uma classe numerosa, o número de alunos em cada grupo pode ser muito pequeno ou quase infinitesimal, em relação ao total. Se $n(\omega)d\omega$ representa o número de alunos que obtiveram notas num intervalo infinitesimal $d\omega$ em volta da nota ω, então a nota média é:

$$\bar{\omega} = \frac{\int n(\omega)\omega d\omega}{\int n(\omega)d\omega}$$

POSTULADO IV

A função de onda $\Psi(q_1,q_2,\ldots,q_{3N},t)$ do sistema obedece a equação

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial\Psi}{\partial t} \tag{3.33}$$

Esta equação diferencial é a *equação de Schrödinger dependente do tempo*. Frequentemente ela pode ser simplificada. Com efeito, se o operador Hamiltoniano não contém explicitamente o tempo, é sempre possível achar uma solução do tipo

$$\Psi(q,t) = \Psi(q)\Phi(t) \tag{3.34}$$

em que a função é separada numa parte em t e uma parte nas coordenadas espaciais. Substituindo e lembrando que $\hat{H}$ não atua sobre $\Phi(t)$:

$$\Phi(t)\hat{H}\Psi(q) = i\hbar\Psi(q)\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}$$

ou

$$\frac{\hat{H}\Psi(q)}{\Psi(q)} = i\hbar\frac{1}{\Phi(t)}\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t}$$

O membro da esquerda desta equação só depende das coordenadas; o membro da direita só depende do tempo. Para que sejam iguais *para qualquer valor de t e das coordenadas*, cada membro deve ser igual à *mesma* constante, que podemos chamar de E. Assim, a equação diferencial 3.33 se divide em duas equações diferenciais mais simples:

$$\hat{H}\Psi(q) = E\Psi(q) \tag{3.35}$$

e

$$\frac{\partial\Phi(t)}{\partial t} = \frac{E}{i\hbar}\Phi(t) \tag{3.36}$$

Esta última pode ser resolvida imediatamente postulando uma solução do tipo e^{at}; encontra-se

$$\Phi(t) = e^{-(i/\hbar)Et} \tag{3.37}$$

A eq. 3.35 é a *equação de Schrödinger independente do tempo*, ou *equação de Schrödinger para níveis estacionários* idêntica à eq. 3.22 já encontrada anteriormente. Uma equação deste tipo, onde um operador atuando sobre uma função, nos devolve a função multiplicada por uma constante, se denomina uma *equação de autovalores;* a função Ψ é a autofunção do operador $\hat{H}$, correspondente ao autovalor E. Para cada sistema num estado estacionário, procura-se a função de onda Ψ, para o qual escreve-se corretamente o operador Hamiltoninao e resolve-se a equação de Schrödinger independente do tempo.

Infelizmente a equação diferencial (3.35), não é, em geral, fácil ou mesmo possível, de resolver: apenas um pequenissimo número de problemas de interesse possuem solução exata; para os outros é preciso recorrer a métodos aproximados, os dois mais importantes sendo a teoria de perturbações e o método variacional que estudaremos mais adiante.

8 - SISTEMÁTICA PARA ESCREVER À EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

No restante deste livro chamaremos de *equação de Schrödinger* à equação

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{3.35}$$

para níveis estacionários, já que o estudo dos fenômenos dependentes do tempo é muito mais complicado e não será tratado aqui.

Como mencionamos anteriormente, o primeiro passo é escrever corretamente o Hamiltoniano do sistema, ou seja a soma dos operadores de energia cinética e potencial de todas as partículas. O operador de energia cinética é simplesmente a soma dos operadores de energia cinética de cada partícula.

O mais difícil porém é achar a energia potencial em cada caso. Para sistemas atômicos ou moleculares e na ausência de campo externos, a energia potencial é apenas uma somatória sobre todas as possíveis interações coulom

bianas entre todas as cargas que formam o sistema. As interações não-coulombianas são, em geral, de magnitude muito menor; exemplos delas são os efeitos relativistas (interações spin-órbita, spin-spin,etc) e as interações com campos externos.

O Hamiltoniano geral de uma molécula de M núcleos e N elétrons, na ausência de campos externos e desprezando os efeitos não coulombianos é:

$\hat{H}$ = Energia cinética dos núcleos ($\hat{T}_N$)
+ Energia cinética dos elétrons ($\hat{T}_e$)
+ Repulsão entre núcleos ($\hat{V}_{NN}$)
+ Repulsão entre elétrons ($\hat{V}_{ee}$)
+ Atração entre núcleos e elétrons ($\hat{V}_{Ne}$)

Consideremos separadamente cada termo adotando a seguinte nomenclatura: os índice A e B nas somas sobre os núcleos, e os índices i e j nas somas sobre os elétrons. Assim:

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2}\sum_{A=1}^{M}\frac{\nabla^2(q_A)}{M_A} \tag{3.38}$$

onde M_A é a massa do núcleo A e q_A representa as três coordenadas de posição do núcleo A;

$$\hat{T}e = \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2(q_i) \tag{3.39}$$

onde m é a massa do elétron:

$$\hat{V}_{NN} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{A=1\\A\neq B}}^{M}\sum_{B=1}^{M}\frac{(Z_Ae)(Z_Be)}{R_{AB}} \tag{3.40}$$

onde Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B respectivamente, R_{AB} é a distância entre eles e o fator $\frac{1}{2}$ é introduzido para não contar duas vezes a interação entre um mesmo par de núcleos;

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2}\sum_{\substack{i=1\\i\neq j}}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{(-e)(-e)}{r_{ij}} \tag{3.41}$$

onde r_{ij} é a distância entre os elétrons i e j;

$$\hat{V}_{Ne} = \sum_{A=1}^{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{(+Z_Ae)(-e)}{R_{Ai}} \tag{3.42}$$

onde R_{Ai} é a distância entre o núcleo A e o elétron i.

A eq. 3.40 é frequentemente escrita na forma:

$$\hat{V}_{NN} = \sum_{A<B}^{M}\sum^{M} \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}} \tag{3.43}$$

onde a condição A<B evita que seja contado duas vezes o mesmo par de núcleos (A,B), ao mesmo tempo que inclui a condição A ≠ B. Analogamente, a eq. 3.41 pode ser escrita como:

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i<j}^{N}\sum^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} \tag{3.44}$$

Finalmente, a equação de Schrödinger pode ser escrita como

$$\hat{H}\Psi(q_1,\ldots,q_M,q_{M+1},\ldots,q_{M+N}) = E\Psi(q_1,\ldots,q_M,q_{M+1},\ldots,q_{M+N}) \tag{3.45}$$

onde $\hat{H}$ é o operador soma dos termos 3.38 a 3.42.

REFERÊNCIAS

1 - M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics*, (McGraw-Hill, New York, 1966).
2 - E. H. Wichmann, *Quantum Physics*: Berkeley Physics Course, vol.4, (McGraw-Hill, New York, 1967).
3 - W. J. Moore, *Físico-Química*, traduzido por H. L. Cesar, (Ao Livro Técnico em colaboração com EdUSP, São Paulo, 1969).
4 - G. W. Castellan, *Físico-Química*, traduzido por L.C. Guimarães, (Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 1973).
5 - M. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Benjamin, New York, 1969).

EXERCÍCIOS

1 - Duas das linhas correspondentes a emissão amarela do Na, chamadas linhas D do sódio, são usadas para calibrar espectroscópios. O comprimento de onda de uma dessas linhas é 5890 Å. Qual a energia da transição associada com essa linha? Indique as unidades
2 - Calcule os comprimentos de onda para as três primeiras linhas da série de Lyman do espectro de hidrogênio.
3 - Qual o limite da série de Lyman do hidrogênio? Qual a frenuência correspondente?
4 - Mostre que numa série de linhas caracterizadas por n_1, a separação en-

tre as linhas torna-se cada vez menor ao aumentar n_2.

5 - Calcular I_z^{II} do He.

6 - Suponha que a fórmula de Bohr é válida para o elétron da órbita n=3 do átomo de sódio (o que não é). Usando a carga efetiva $Z_{ef} = 2,2$, calcule o raio atômico e o potencial de ionização I_z^{I}. Calcule λ da luz emitida na transição n=4 a n=3.

7 - Quais das seguintes funções obedecem os requisitos de uma função Ψ aceitável, nos intervalos indicados?

a) $e^{ax}(-\infty \leqslant x \leqslant +\infty)$

b) $e^{-ax}(-\infty \leqslant x \leqslant +\infty)$

c) $e^{im\phi}$(m não inteiro)

8 - Calcule, em unidades atômicas os primeiro cinco níveis de energia do íon Li^{++}. Represente-os diagramáticamente. Indique as transições de uma série de linhas. Dê a frequência do limite da série.

9 - Verifique que as seguintes funções

a) $\Psi_1 = e^{-\alpha x^2}$ onde $-\infty \leqslant x \leqslant \infty$

b) $\Psi_2 = Ae^{-\alpha r^2}$ onde $0 \leqslant r \leqslant \infty$

(α real), são funções de onda aceitáveis, e normalize-as.

10 - Normalize a função $\Psi_{3d^2} = Nr^2\, e^{-r/3a_0}\, sen^2\theta\, e^{2i\phi}$ do átomo de hidrogênio.

11 - Em mecânica clássica, a expressão para o momento angular é:

$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$

a) Quais as três componentes L_x, L_y, L_z?

b) Quais os correspondentes operadores mecânico-quânticos para as três componentes do momento angular?

12 - Calcule o valor médido de r no nível 1s do átomo de hidrogênio. A função correspondente é:

$\Psi_{1s} = N\, e^{-r/a_0}$,

onde N é o fator de normalização.

13 - Escreva a equação de Schrödinger independente do tempo para os seguintes sistemas:

a) uma partícula livre

b) o átomo de hidrogênio

c) a molécula de hidrogênio

d) a molécula de amonia.

14 - Calcule o valor médio da energia cinética de uma partícula que se movimenta numa dimensão entre os pontos x = -a e x = a, e cuja função de onda é:

$\Psi(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\, sen\, \frac{\pi x}{a}$

CAPÍTULO IV - APLICAÇÕES A PROBLEMAS SIMPLES

Neste capítulo e no seguinte consideramos a resolução exata da equação de Schrödinger para uma série de sistemas simples. Uma vez obtida a função de onda, pode-se calcular qualquer propriedade do sistema através do seu valor médio (Postulado III). Assim, apesar de não ter significado físico direto, a função de onda contém implicitamente uma descrição completa do sistema. É importante notar que a equação de Schrödinger, por ser uma equação diferencial linear, possue não apenas uma solução Ψ, mas um conjunto completo de soluções $\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3, \ldots$ cada uma das quais descreve um estado do sistema. O estado fundamental, que é aquele em que o sistema se encontra geralmente em condições normais, é caracterizado por corresponder à menor energia do sistema. Na linguagem matemática, a função de onda Ψ_1 do estado fundamental é a autofunção do operador $\hat{H}$ que corresponde ao menor autovalor, E_1. As soluções exatas destes sistemas simples são extremamente importantes já que fornecem o ponto de partida para aproximar funções de onda de sistemas mais complicados para os quais a equação de Schrödinger não pode ser resolvida de forma exata.

1 - A PARTÍCULA LIVRE [1,2]

O problema mais simples que podemos imaginar para começar a aplicar os princípios da mecânica quântica é o da *partícula livre*, ou seja, uma partícula de massa m que não está sujeita à nenhuma força. Apliquemos a sistemática desenvolvida no capítulo anterior para escrever a equação de Schrödinger da partícula livre:

(1) *determinar a energia potencial*

Como a partícula não está sujeita a nenhuma força, a sua energia potencial é constante em todo o espaço, e, como o zero de energia é arbitrário, pode-se escolher $V(x,y,z) = 0$.

(2) *escrever o Hamiltoniano*

O Hamiltoniano é a soma das energias cinética e potencial; como neste problema a energia potencial é zero,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 \tag{4.1}$$

onde

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

(3) escrever a equação de Schrödinger

A função Ψ da partícula livre depende de três coordenadas, x,y e z. Assim a equação de Schrödinger é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z) \qquad (4.2)$$

Podemos prosseguir com a resolução da eq. 4.2 da forma seguinte:

(4) ver se a equação é separável

É possível demonstrar que se o Hamiltoniano pode ser escrito como soma de termos que dependem de somente uma variável:

$$\hat{H}(q_1,q_2,\ldots) = \hat{H}_1(q_1) + \hat{H}_2(q_2) + \ldots$$

a função de onda pode ser escrita como produto de funções das variáveis separadas:

$$\Psi(q_1,q_2,\ldots) = \Phi_1(q_1)\Phi_2(q_2)\ldots$$

de maneira que cada uma destas novas funções satisfaça uma equação de autovalores:

$$\hat{H}_1(q_1)\Phi_1(q_1) = \varepsilon_1\Phi_1(q_1)$$
$$\hat{H}_2(q_2)\Phi_2(q_2) = \varepsilon_2\Phi_2(q_2)$$
$$\vdots \qquad\qquad \vdots$$

Um exemplo de separação de variáveis foi dado no capítulo anterior ao se obter a equação de Schrödinger independente do tempo (eq. 3.35).

Consideremos o Hamiltoniano da eq. 4.2. Ele pode ser evidentemente separado em:

$$\hat{H}_1(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\,; \qquad \hat{H}_2(y) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}\,; \qquad \hat{H}_3(z) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

de maneira que a função de onda pode ser escrita como

$$\Psi(x,y,z) = X(x)Y(y)Z(z) \qquad (4.3)$$

Substituindo na eq. 4.2:

$$Y(y)Z(z)\frac{d^2X(x)}{dx^2} + X(x)Z(z)\frac{d^2Y(y)}{dy^2} + X(x)Y(y)\frac{d^2Z(z)}{dz^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}X(x)Y(y)Z(z)$$

Dividindo os dois membros por $\Psi(x,y,z)$:

$$\frac{1}{X(x)}\frac{d^2X(x)}{dx^2}+\frac{1}{Y(y)}\frac{d^2Y(y)}{dy^2}+\frac{1}{Z(z)}\frac{d^2Z(z)}{dz^2}=-\frac{2mE}{\hbar^2}$$

Cada termo a esquerda depende de uma variável só. Sua variação é independente da dos outros termos da equação. A única maneira de que a soma de três termos independentes seja igual a uma constante é que cada um seja também constante:

$$\frac{d^2X(x)}{dx^2}=-\frac{2mE_x}{\hbar^2}X(x)$$

$$\frac{d^2Y(y)}{dy^2}=-\frac{2mE_y}{\hbar^2}Y(y) \qquad (4.4)$$

$$\frac{d^2Z(z)}{dz^2}=-\frac{2mE_z}{\hbar^2}Z(z)$$

com

$$E=E_x+E_y+E_z \qquad (4.5)$$

(5) *resolver as equações separadas*

As três eqs. 4.4 são exatamente análogas entre si e do mesmo tipo que a eq. 1.3 do pêndulo simples, a qual foi resolvida em detalhes no Cap. I. Consideremos, por exemplo, a equação em x. Ela admite uma solução do tipo

$$X(x)=e^{ax}$$

sendo que a solução mais geral é:

$$X(x)=c_1e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_x}.x}+c_2e^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_x}.x} \qquad (4.6)$$

(6) *impôr as condições de contorno*

O primeiro postulado impõe a condição de que $X(x)$ seja finita no infinito. Vejamos o que aconteceria se E_x fosse negativo. Neste caso, o fator $\sqrt{2mE_x}$ seria imaginário, e o expoente

$$\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_x}.x$$

seria real. A função $X(x)$ tenderia a ∞ para $x\to\infty$ e não seria aceitável. Conse

quentemente, a condição de contôrno é:

$$E_x \geqslant 0$$

A partícula livre possue apenas energia cinética, de modo que

$$p_x = \pm \sqrt{2mE_x}$$

Assim a função X(x) da eq. 4.6 pode ser escrita como:

$$X(x) = c_1 e^{\frac{i}{\hbar} p_x x} + c_2 e^{\frac{i}{\hbar}(-p_x) x}$$

indicando que X(x) é uma combinação linear de duas funções correspondendo à partícula com $|p_x| = \sqrt{2mE_x}$ se transladando, seja na direção positiva do eixo $(+p_x)$, seja no sentido inverso $(-p_x)$. Este ponto já foi discutido na Sec. 4.2 do Cap. II.

(7) *achar os autovalores*
A energia total da partícula livre é:

$$E = E_x + E_y + E_z \qquad (4.5)$$

onde E_x, E_y, E_z, podem tomar qualquer valor positivo ou zero. A energia E da partícula livre *não é quantizada*, isto é, todos os valores positivos e zero são possíveis autovalores da equação de Schrödinger da partícula livre.

(8) *achar as autofunções e normalizá-las*
A função de onda total da partícula livre é:

$$\Psi(x,y,z) = \left[c_1 e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_x}.x} + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_x}.x}\right]\left[c_3 e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_y}.y} + \right.$$

$$\left. + c_4 e^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_y}.y}\right]\left[c_5 e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_z}.z} + c_6 e^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE_z}.z}\right] \qquad (4.7)$$

Se tratamos de normalizar a função (4.7) achamos que a integral

$$\int_{-\infty}^{\infty} X^*(x)X(x)dx \int_{-\infty}^{\infty} Y^*(y)Y(y)dy \int_{-\infty}^{\infty} Z^*(z)Z(z)dz$$

é divergente. Isto significa que a autofunção de uma partícula livre não é normalizável, e portanto ela não obedece uma das condições do Postulado I.Fi

sicamente, esse resultado não é anômalo: uma partícula livre pode estar no infinito; o problema da partícula livre representa uma situação irreal, já que é impossível de se ter uma partícula que não sofra interação com nenhuma outra partícula no universo.

O esquema de oito passos montado para a análise do problema da partícula livre é totalmente geral e o aplicaremos a mais três problemas relativamente simples.

2 - A PARTÍCULA NUMA CAIXA [1,2]

Em vista da indeterminação da posição de uma partícula livre, consideremos a partícula dentro de uma "caixa" de potencial, podendo se movimentar apenas na direção x. Este sistema hipotético é de grande utilidade e recebe o nome de *partícula na caixa unidimensional*. A partícula se encontra presa entre duas barreiras de potencial infinito, mas é livre de se movimentar dentro da caixa.

2.1 - *Autofunções e Autovalores*

Apliquemos o esquema anterior de oito passos.

(1) *energia potencial*

O sistema é representado na Fig. 4.1. A energia potencial é:

$$V(x) = 0 \quad \text{para} \quad 0 \leqslant x \leqslant a$$
$$V(x) = \infty \quad \text{para} \quad x < 0, \text{ e } x > a \qquad (4.8)$$

onde a é a dimensão da caixa.

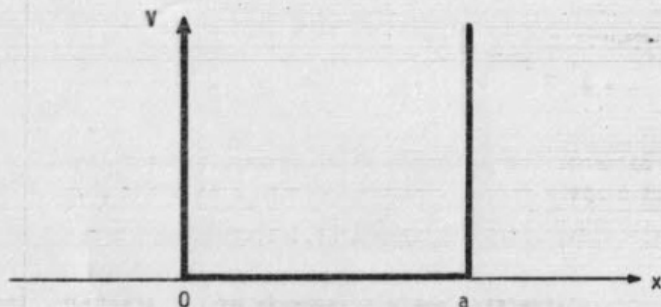



Fig. 4.1 - *O potencial da caixa unidimensional*

(2) *o Hamiltoniano*

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} \quad \text{para} \quad 0 \leqslant x \leqslant a$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \infty \quad \text{para} \quad x < 0 \quad \text{e} \quad x > a \tag{4.9}$$

(3) *a equação de Schrödinger*

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = E\Psi(x) \quad \text{para} \quad 0 \leqslant x \leqslant a \tag{4.10a}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2} + \infty\right]\Psi(x) = E\Psi(x) \quad \text{para} \quad x < 0 \quad \text{e} \quad x > a \tag{4.10b}$$

(4) *ver se a equação é separável*

Este ponto já está resolvido no caso da partícula na caixa unidimensional porque o sistema depende de apenas uma variável.

(5) *resolver as equaçãoes separadas*

A solução da eq. 4.10a é a mesma que a da partícula livre, ou seja

$$\Psi(x) = c_1 e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}\,x} + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}\,x} \quad 0 \leqslant x \leqslant a \tag{4.11}$$

A eq. 4.10b pode ser escrita como

$$\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}\Psi(x) = \infty\Psi(x)$$

pois E é desprezível em comparação com ∞. É evidente que não é possível achar uma função $\Psi(x)$ que, derivada duas vezes, dê ∞ vezes a função $\Psi(x)$. A única solução para a região fora da caixa é então:

$$\Psi(x) = 0 \qquad x < 0 \quad \text{e} \quad x > a$$

(6) *impor as condições de contorno*

Para que haja continuidade da função $\Psi(x)$ dentro e fora da caixa é necessário que:

$$\Psi(o) = \Psi(a) = 0$$

Substituindo estas condições na função da eq. 4.11 se obtém um sistema

de duas equações:

$$\Psi(o) = c_1 + c_2 = 0$$

$$\Psi(a) = c_1 e^{\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}\,a} + c_2 e^{-\frac{i}{\hbar}\sqrt{2mE}\,a} = 0$$

Estas equações não são independentes: só permitem achar uma constante em função da outra. Da primeira, $c_1 = -c_2$. Substituindo na segunda, e utilizando a fórmula de Euler para $e^{i\alpha}$:

$$\text{sen}\left(\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}\,a\right) = 0$$

Esta relação só pode ser válida se:

$$\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE}\,a = n\pi, \quad n = 0,1,2,... \tag{4.12}$$

(7) *achar os autovalores*

A eq. 4.12 dá a condição sobre E para as soluções da equação de Schrödinger da partícula na caixa. Os possíveis valores de E são os autovalores, ou *níveis de energia*. Neste caso:

$$E_n = n^2\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right) \quad n = 0,1,2,... \tag{4.13}$$

Assim, impondo à partícula livre a condição de ficar entre as "paredes" de uma caixa de potencial, a energia já não pode ter qualquer valor. Somente são permitidos determinados níveis de energia, os quais dependem das dimensões da caixa. A energia está *quantizada*.

(8) *achar as autofunções e normalizá-las*

Como $c_1 = -c_2$, a função $\Psi(x)$ pode ser escrita

$$\Psi(x) = N\,\text{sen}\left(\frac{1}{\hbar}\sqrt{2mE_n}.x\right)$$

ou, utilizando a eq. 4.13 para os valores de E_n:

$$\Psi_n(x) = N\,\text{sen}\,\frac{n\pi x}{a} \qquad n = 1,2,...$$

onde o valor n=0 não tem sido incluido pois conduz a uma solução trivial, $\Psi_0(x)=0$. A constante N é o fator de normalização e se encontra aplicando a condição:

$$N^2\int_0^a \text{sen}^2 \frac{n\pi x}{a}\, dx = 1$$

Resolvendo a integral temos:

$$N = \sqrt{\frac{2}{a}}$$

Finalmente,

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{a}}\ \text{sen}\ \frac{n\pi x}{a} \qquad n = 1,2,... \tag{4.14}$$

O número n que caracteriza Ψ_n e E_n é o *número quântico* para o sistema considerado.

2.2 - Funções Ortogonais

Duas funções Ψ_i e Ψ_j das mesmas variáveis e definidas para um mesmo intervalo das variáveis são *ortogonais* se satisfazem a relação:

$$\int \Psi_i{}^*\Psi_j d\tau = 0 \tag{4.15}$$

As funções da partícula na caixa unidimensional (eq. 4.14) são todas ortogonais entre si. Com efeito, se consideramos duas funções Ψ_n e Ψ_m, temos:

$$\int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}}\ \text{sen}\ \frac{n\pi x}{a}\right)\left(\sqrt{\frac{2}{a}}\ \text{sen}\ \frac{m\pi x}{a}\right) dx = \frac{2}{a}\int_0^a \text{sen}\ \frac{n\pi x}{a}\ \text{sen}\ \frac{m\pi x}{a}\ dx$$

$$= \frac{2}{\pi}\int_0^\pi \text{sen}\ ny\ \text{sen}\ my\ dy = 0$$

Como as funções Ψ_n estão também normalizadas, se diz que o conjunto de autofunções $\{\Psi_n\}$ da partícula na caixa é um *conjunto ortonormal* de funções que satisfazem a relação geral:

$$\int \Psi_i{}^*\Psi_j d\tau = \delta_{ij} \tag{4.16}$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker, definido pelas relações:

$$\delta_{ij} = 1 \qquad \text{para} \qquad i = j$$

$$\delta ij = 0 \qquad \text{para} \qquad i \neq j$$

A ortogonalidade de duas funções Ψ_n e Ψ_m caracterizadas por diferentes números quânticos é uma propriedade geral das autofunções de operadores hermitianos e pode ser demonstrada da maneira seguinte:
Sejam Ψ_n e Ψ_m duas autofunções do operador hermitiano $\hat{O}$, caracterizadas pelos autovalores o_n e o_m respectivamente:

$$\hat{O}\,\Psi_n = o_n\Psi_n; \qquad \hat{O}\,\Psi_m = o_m\Psi_m$$

A integral de ortogonalização é:

$$\int\Psi_n{}^*\Psi_m d\tau = \int\Psi_n{}^*\left(\frac{\hat{O}\Psi_m}{o_m}\right)d\tau = \frac{1}{o_m}\int\Psi_n{}^*\hat{O}\Psi_m\,d\tau$$

$$= \frac{1}{o_m}\int(\hat{O}^*\Psi_n{}^*)\Psi_m d\tau = \frac{1}{o_m}\int(o_n\Psi_n{}^*)\Psi_m d\tau = \frac{o_n}{o_m}\int\Psi_n{}^*\Psi_m d\tau$$

A igualdade entre o primeiro e o último têrmo para $o_n \neq o_m$ só pode ser válida se a integral $\int\Psi_n{}^*\Psi_m d\tau$ for zero. Assim, as autofunções de um mesmo operador correspondentes a diferentes autovalores são *necessariamente ortogonais*.

2.3 - *Diagrama de Níveis de Energia*

Da eq. 4.13 vimos que os níveis de energia têm os seguintes valores:

$$E_n = n^2\left(\frac{h^2}{8ma^2}\right) \qquad n = 1,2,\ldots \qquad (4.13)$$

ou seja, que para um dado valor do número quântico n a energia da partícula é inversamente proporcional a sua massa e ao quadrado da dimensão da caixa. O diagrama de níveis está representada na Fig. 4.2.
Como o zero de energia é arbitrário, o que realmente interessa é o *espaçamento* entre níveis:

$$\Delta E = E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_2{}^2 - n_1{}^2) \qquad (4.17)$$

Quanto mais leve a partícula e mais restrito o movimento (a pequeno), mais separados são os níveis de energia. Para partículas macroscópicas em caixas macroscópicas, por exemplo para uma bolinha de 1g numa caixa de 1cm:

$$\Delta E = \frac{(6{,}62 \times 10^{-27})^2 erg^2 seg^2}{8 \times 1g \times 1cm^2}(n_2{}^2 - n_1{}^2)$$

$$\sim 10^{-54} ergs$$

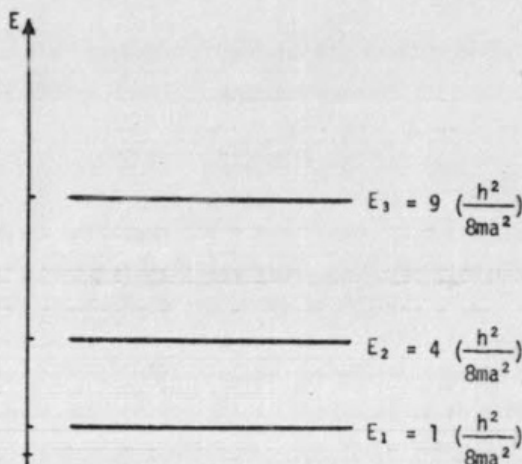



Fig. 4.2 - *Diagrama de níveis de energia para uma partícula numa caixa unidimensional.*

o qual é totalmente desprezível. Assim, para sistemas macroscópicos, os níveis de energia estão tão perto um do outro que a energia parece contínua. Em geral, para sistemas nos quais $ma^2 >> h^2$, a mecânica clássica prediz corretamente os resultados. Este é um exemplo do princípio de correspondência.

2.4 - *Representação Gráfica das Funções de Onda*

É costume representar as funções de onda superpostas aos níveis de energia aos quais correspondem (Fig. 4.3). Infelizmente esta representação tende a ser interpretada como uma realidade física, com a partícula oscilan

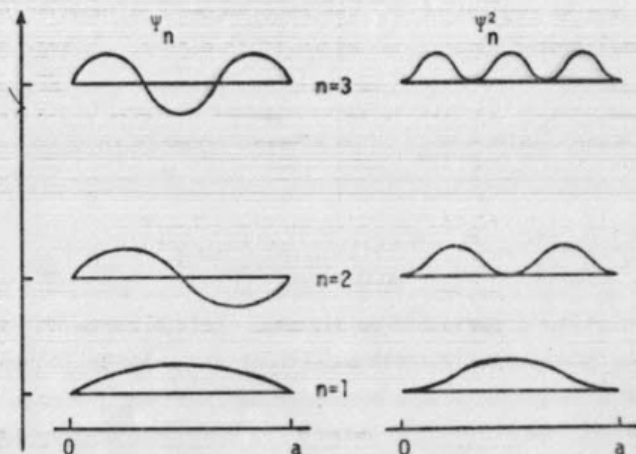



Fig. 4.3 - *Funções de onda da partícula na caixa e as correspondentes* $|\Psi|^2$.

do a determinada altura na caixa de potencial. Esta interpretação carece totalmente de sentido: a partícula se movimenta *apenas* na direção x. Uma partícula oscilando na direção y e transladando na direção x, realizaria um movimento bidimensional! Na Fig. 4.3a, o eixo y dá o valor da função de onda, e o eixo x a posição. A escala vertical é arbitrária e deve ser interpretada qualitativamente. Para cada nível E_n, a figura representa a correspondente função de onda Ψ_n, cuja amplitude varia com a posição x. *Por conveniência*, para juntar toda a informação (E_n e Ψ_n) num mesmo gráfico, as funções Ψ_n se representam superpostas ao diagrama de níveis.

A Fig. 4.3b representa as funções $|\Psi_n|^2$. Os pontos onde a amplitude de $|\Psi_n|^2$ é máxima são os pontos de mais alta densidade de probabilidade. Assim, para o estado de energia E_1 a posição mais provável é no meio da caixa. Para o estado de energia E_2, as duas posições mais prováveis são $x = \frac{a}{4}$ e $\frac{3a}{4}$, enquanto que o meio e as extremidades da caixa são posições de probabilidade zero. Os pontos onde a densidade de probabilidade é zero são chamados de *nós*: é fácil ver que quanto mais elevado o número quântico, ou seja, quanto maior a energia do sistema, maior o número de nós da função de onda.

Mas então, como faz a partícula para passar do lado esquerdo ao lado direito da caixa?

Se a partícula não pode estar nunca no nó, então ela não pode passar de uma região a outra; consequentemente ela permanece presa nesta região que se torna cada vez mais restrita à medida que a sua energia é maior! A explicação deste resultado requer a utilização da *teoria quântica de Dirac* [3]: se considerar os efeitos relativistas, as equações diferem das de Schrödinger de tal maneira que as regiões nodais das autofunções são substituidas por regiões onde a amplitude é pequena mas *nunca* igual a zero. Ou seja que realmente, *os nós não existem;* eles aparecem no tratamento de Schrödinger por ser este uma aproximação ao verdadeiro tratamento mecânico quântico que é o de Dirac.

2.5 - *Propriedades da Partícula na Caixa Unidimensional*

A função de onda Ψ de um sistema contém toda a informação necessária para calcular qualquer propriedade do sistema. Para algumas destas propriedades, a função de onda Ψ representa um *estado puro*: dado um conjunto grande de sistemas idênticos, se medirmos a propriedade P em todos os sistemas o resultado será *sempre* exatamente o mesmo. É fácil demonstrar que isto acontece quando Ψ é uma autofunção do operador $\hat{P}$ associado a propriedade P:

$$\hat{P}\Psi = p\Psi$$

onde p é uma constante. Com efeito, o valor médio dos valores de p é, pelo postulado III:

$$< \hat{P} > = \int \Psi^* \hat{P} \Psi d\tau = \int \Psi^* p \Psi d\tau = p \int \Psi^* \Psi d\tau = p \qquad (4.18)$$

Entretanto, quando o estado não é puro em relação à uma propriedade, por exemplo Q, os resultados das medições de Q sobre um conjunto de sistemas idênticos oscilam em torno de um valor médio $< \hat{Q} >$.

Como determinar se o estado é, ou não é, puro em relação a uma determinada propriedade? Aplicando o operador associado à propriedade, sobre a função de onda que caracteriza o estado, vê-se se esta é autofunção do operador.

Suponhamos que queremos calcular a energia e o momento linear de uma partícula numa caixa de dimensão a, cuja função de onda, devidamente normalizada, é:

$$\Psi = \sqrt{\frac{2}{a}} \text{ sen } \frac{2\pi x}{a} \qquad (4.19)$$

Primeiramente devemos ver se Ψ é autofunção dos operadores associados à energia e momento linear, $\hat{H}$ e $\hat{p}_x$ respectivamente. Na região compreendida entre x=0 e x=a, o operador $\hat{H}$ é dado pela eq. 4.9. Aplicando-o à função Ψ, temos:

$$\hat{H}\Psi = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \text{ sen } \frac{2\pi x}{a}\right) = \frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{a}\right)^2 \sqrt{\frac{2}{a}} \text{ sen } \frac{2\pi x}{a} = \frac{h^2}{2ma^2} \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \text{ sen } \frac{2\pi x}{a}\right)$$

Assim, a função Ψ é uma autofunção do operador $\hat{H}$, e a energia da partícula quando seu estado é caracterizado por Ψ é;

$$E = \frac{h^2}{2ma^2} \qquad (4.20)$$

O operador de momento linear é $\hat{p}_x = - i\hbar \frac{d}{dx}$. Aplicando-o à função Ψ temos:

$$\hat{p}_x \Psi = - i\hbar \frac{d}{dx} \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \text{ sen } \frac{2\pi x}{a}\right) = - i\hbar \sqrt{\frac{2}{a}} \cdot \frac{2\pi}{a} \cos \frac{2\pi x}{a}$$

O membro da direita não pode ser escrito como produto de uma constante vezes a função Ψ original, o qual significa que Ψ não é uma autofunção do operador $\hat{p}_x$. A função não representa um estado puro para o momento linear de modo que apenas poderemos conhecer o valor médio do momento linear:

$$< \hat{p}_x > = \int_0^a \left(\sqrt{\frac{2}{a}} \text{ sen } \frac{2\pi x}{a}\right)\left(- i\hbar \frac{d}{dx}\right)\left(\sqrt{\frac{2}{a}} \text{ sen } \frac{2\pi x}{a}\right) dx$$

$$= -i\hbar \left(\frac{2}{a}\right)\left(\frac{2\pi}{a}\right)\int_0^a \text{sen}\, \frac{2\pi x}{a} \cos \frac{2\pi x}{a}\, dx$$

Uma simples mudança de variável permite transformar esta integral em outra que pode ser achada na tabela de integrais do Apêndice 2. Finalmente:

$$< \hat{p}_x > = 0 \tag{4.21}$$

e a média das medições do momento linear é zero. Este resultado está em perfeito acordo com o resultado obtido na eq. 4.20. Como a partícula na caixa só tem energia cinética,

$$\frac{h^2}{2ma^2} = \frac{p^2}{2m}$$

e

$$p = \pm \frac{h}{a}$$

A magnitude do momento linear é $\frac{h}{a}$, mas a partícula pode ir da esquerda para a direita ou da direita para a esquerda com igual probabilidade e a média deve necessariamente ser zero.

2.6 - *A Partícula na Caixa Unidimensional e o Princípio de Incerteza*

O problema da partícula na caixa pode servir como ilustração do princípio de incerteza. Se a partícula se encontra num estado Ψ_n caracterizado pela energia E_n, o valor absoluto do seu momento linear é:

$$\frac{p_n{}^2}{2m} = n^2 \frac{h^2}{8ma^2} \qquad n = 1,2,\ldots$$

ou

$$p_n = \pm\, n \left(\frac{h}{2a}\right) \qquad n = 1,2,\ldots \tag{4.22}$$

Consequentemente a incerteza Δp_n no valor do momento é:

$$\Delta p_n = \frac{nh}{2a} - \left(-\frac{nh}{2a}\right) = \frac{nh}{a} \qquad n = 1,2,\ldots \tag{4.23}$$

Como não conhecemos a posição da partícula, mas sabemos que ela deve estar dentro da caixa,

$$\Delta x = a \qquad (4.24)$$

O produto das incertezas no momento e na posição é:

$$\Delta p_n \Delta x = \frac{nh}{a} \cdot a = nh \geqslant h$$

de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg.

2.7 - *A Partícula na Caixa em Duas e Três Dimensões*

Consideremos agora uma caixa de potencial em três dimensões: dentro da caixa, a partícula pode se deslocar nas três direções, x,y e z livremente. O potencial pode ser descrito através das seguintes relações:

$$V(x,y,z) = 0 \qquad 0 \leqslant x \leqslant a; \quad 0 \leqslant y \leqslant b; \quad 0 \leqslant z \leqslant c$$

$$V(x,y,z) = \infty \qquad a < x < 0; \quad b < y < 0; \quad c < z < 0 \qquad (4.25)$$

A equação de Schrödinger para o sistema é:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z) \text{ dentro da caixa} \qquad (4.26a)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\Psi(x,y,z) + \infty\Psi(x,y,z) = E\Psi(x,y,z) \text{ fora da caixa} \qquad (4.26b)$$

Como no caso da partícula na caixa numa dimensão, a única solução possível para a eq. 4.26b é $\Psi(x,y,z)=0$. A eq. 4.26a é separável em três equações semelhantes à da partícula na caixa numa dimensão. As autofunções e autovalores do sistema são:

$$\Psi_{n_x,n_y,n_z}(x,y,z) = \sqrt{\frac{8}{abc}}\, \text{sen}\,\frac{n_x\pi x}{a}\, \text{sen}\,\frac{n_y\pi y}{b}\, \text{sen}\,\frac{n_z\pi z}{c} \qquad (4.27)$$

e

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^{\,2}}{a^2} + \frac{n_y^{\,2}}{b^2} + \frac{n_z^{\,2}}{c^2}\right) \qquad (4.28)$$

onde a,b e c são as dimensões da caixa nas direções x,y e z respectivamente e n_x, n_y e n_z são os números quânticos que caracterizam os movimentos nessas direções.

É interessante considerar o que acontece se a caixa é cúbica (a=b=c). Neste caso, as funções de onda são:

$$\Psi_{n_x,n_y,n_z} = \sqrt{\frac{8}{a^3}}\ \mathrm{sen}\ \frac{n_x\pi x}{a}\ \mathrm{sen}\ \frac{n_y\pi y}{a}\ \mathrm{sen}\ \frac{n_z\pi z}{a} \qquad (4.29)$$

e os níveis de energia:

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}(n_x^2+n_y^2+n_z^2) \qquad (4.30)$$

O nível de energia mais baixo corresponde a $n_x=1$, $n_y=1$ e $n_z=1$:

$$E_{1,1,1} = \frac{3h^2}{8ma^2} \qquad (4.31)$$

Para o primeiro nível excitado surge uma situação particular, porque existem três maneiras de se obter a mesma energia:

$$E_{2,1,1} = E_{1,2,1} = E_{1,1,2} = \frac{3h^2}{4ma^2} \qquad (4.32)$$

cada uma das quais, porém, corresponde a um *estado diferente*, caracterizado por uma função de onda diferente:

$$\Psi_{2,1,1} = \sqrt{\frac{8}{a^3}}\ \mathrm{sen}\ \frac{2\pi x}{a}\ \mathrm{sen}\ \frac{\pi y}{a}\ \mathrm{sen}\ \frac{\pi z}{a}$$

$$\Psi_{1,2,1} = \sqrt{\frac{8}{a^3}}\ \mathrm{sen}\ \frac{\pi x}{a}\ \mathrm{sen}\ \frac{2\pi y}{a}\ \mathrm{sen}\ \frac{\pi z}{a} \qquad (4.33)$$

e

$$\Psi_{1,1,2} = \sqrt{\frac{8}{a^3}}\ \mathrm{sen}\ \frac{\pi x}{a}\ \mathrm{sen}\ \frac{\pi y}{a}\ \mathrm{sen}\ \frac{2\pi z}{a}$$

Quando várias funções de onda correspondem a um mesmo valor da energia, diz-se que elas são *degeneradas*, e o número de funções independentes para um mesmo nível é a *degenerescência* do nível. Este conceito é importante e muito usado em mecânica quântica.

O tratamento do problema de uma partícula numa caixa bidimensional é inteiramente análogo. As autofunções e os autovalores dependem apenas de dois números quânticos, e no caso da caixa ser quadrada aparecem também níveis degenerados de energia. É interessante notar que a caixa bidimensional restringe a partícula a se movimentar num plano.

2.8 - *Aplicações do Modelo de Partícula na Caixa*

O problema da partícula na caixa é possivelmente o exemplo mais simples

de aplicação da equação de Schrödinger. No entanto, ele não é totalmente irreal: existem na prática, sistemas nos quais o potencial se assemelha ao poço quadrado em uma, duas ou três dimensões. Um exemplo é um pedaço de fio condutor, onde o potencial que os elétrons experimentam é aproximadamente constante, salvo nas extremidades onde aumenta rapidamente para um valor muito elevado; o potencial da partícula na caixa em uma dimensão fornece então um modelo simplificado da estrutura dos metais: é o *modelo de elétrons livres* [4,5]. Moléculas longas com duplas ligações conjugadas podem ser representadas por caixas unidimensionais nas quais os elétrons π se movimentam: é o modelo de *orbital molecular de elétrons livres* que fornece resultados razoáveis dos espectros dos polienos conjugados [6]. Analogamente, caixas bidimensionais servem de modelo para anéis aromáticos [7]. E até os átomos podem ser representados (muito aproximadamente) por caixas cúbicas. Em particular, as caixas cúbicas têm sido utilizadas para estudar propriedades de certas soluções de metais em amônia, nas quais o elétron do metal, por exemplo, sódio, se separa do átomo e causa a cor azul da solução: o modelo utilizado é o de elétron preso numa cavidade cúbica do solvente.

3 - *O OSCILADOR HARMÔNICO* [8]

Outro problema simples da mecânica quântica é o do oscilador harmônico no qual uma partícula oscila harmonicamente em torno de uma posição de equilíbrio. Ele tem muitas aplicações práticas, em particular em relação às vibrações moleculares, e seu estudo fornece uma introdução para vários conceitos importantes.

3.1 - *Autofunções e Autovalores*

O potencial do oscilador harmônico numa dimensão está representado na Fig. 4.4, e corresponde à seguinte expressão matemática:

$$V = \frac{1}{2} k x^2 \qquad (4.34)$$

onde k é a *constante de força* do oscilador e está relacionada com a curvatura da função na Fig. 4.9. O Hamiltoniano é

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2$$

e a equação de Schrödinger é:

$$\left(- \frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\right) \Psi(x) = E\Psi(x) \qquad (4.35)$$

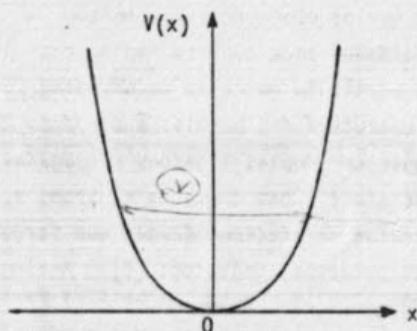



Fig. 4.4 - *Potencial harmônico numa dimensão.*

a qual pode ser reescrita como:

$$\frac{d^2}{dx^2}\Psi + (\alpha-\beta^2x^2)\Psi = 0 \qquad (4.36)$$

onde

$$\alpha = \frac{2m\,E}{\hbar^2} \qquad (4.37)$$

e

$$\beta^2 = \frac{mk}{\hbar^2} \qquad (4.38)$$

O método comum de resolução de equações diferenciais lineares e homogêneas como a eq. 4.36 é o seguinte:

(1) *achar a solução assintótica para valores muito grandes de* $|x|$
Como E é um número finito, para qualquer valor de E é possível achar um valor de $|x|$ tal que para todos os valores de $|x|$ maiores que aquele, satisfaz-se:

$$\alpha << \beta^2x^2$$

Então, a eq. 4.36 adquire uma forma mais simples:

$$\frac{d^2\,\Psi}{dx^2} = \beta^2x^2\Psi \qquad (4.39)$$

a qual admite soluções de tipo exponencial, e^{ax^2} em termos de uma constante a à determinar.
Derivando a função de ensaio e substituindo na eq. 4.39 temos:

$$2a\, e^{ax^2} + 4a^2x^2\, e^{ax^2} = \beta^2 x^2 e^{ax^2}$$

Para a solução assintótica, o primeiro termo do membro da esquerda é desprezível:

$$a = \pm \frac{\beta}{2}$$

e a solução é:

$$\Psi = c_1\, e^{\frac{\beta}{2}x^2} + c_2\, e^{-\frac{\beta}{2}x^2}$$

O primeiro termo desta função tende a infinito para $|x| \to \infty$, de maneira que não satisfaz o postulado I e é necessário eliminá-lo impondo $c_1 = 0$. Finalmente

$$\Psi = N\, e^{-\frac{\beta}{2}x^2} \tag{4.40}$$

é a solução assintótica correta.

(2) *introduzir na solução um polinômio em x*

Para adaptar a função assintótica de modo que seja válida em todo o espaço $(-\infty < x < +\infty)$, postulamos uma nova função:

$$\Psi = e^{-\frac{\beta}{2}x^2} f(x) \tag{4.41}$$

onde $f(x)$ é um polinômio em x do qual devemos determinar os coeficientes.
Substituindo na eq. 4.36 obtemos:

$$f'' - 2\beta\, x\, f' + (\alpha - \beta) f = 0 \tag{4.42}$$

onde f' e f'' são as derivadas primeira e segunda de $f(x)$, respectivamente. A eq. 4.42 é exatamente análoga a uma equação bem conhecida em matemática, *a equação diferencial de Hermite*, e as suas soluções são os *polinômios de Hermite*: $H_v(x)$ (Apêndice 4). Demonstra-se que as soluções são aceitáveis se obedecem a condição:

$$\frac{\alpha}{\beta} - 1 = 2v \tag{4.43}$$

onde v é um número inteiro. Substituindo α e β pelos seus valores respectivos obtemos a condição de quantização dos níveis de energia do oscilador harmônico:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (4.44)$$

As funções de onda normalizadas são:

$$\Psi_v(x) = (\frac{1}{2^v v!} \sqrt{\frac{\beta}{\pi}})^{1/2} H_v(x) e^{-\frac{\beta x^2}{2}} \qquad (4.45)$$

3.2 - *Diagrama de Níveis: a Energia do Ponto Zero*

A quantização da energia do oscilador harmônico provém como no caso da partícula na caixa, de impor as condições de contorno às soluções de uma equação diferencial. O número inteiro v é o número quântico que caracteriza o estado do sistema. A quantidade $\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}}$ que aparece na eq. 4.44 é idêntica à frequência clássica de um oscilador de massa m sujeito a uma constante de força restitutiva k. Por esse motivo é chamada habitualmente de ν_0, e a expressão para a energia é escrita como:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h\nu_0 \qquad v = 0,1,2,... \qquad (4.46)$$

onde

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

O diagrama de níveis é o seguinte:

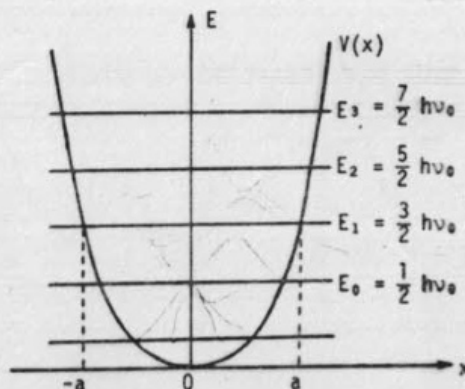



Fig. 4.5 - *Diagrama de níveis do oscilador harmônico.*

A curva $V(x)$ representa a energia potencial em função de x, enquanto que as linhas horizontais representam a energia total do estado, que é uma constante independente de x. Assim, para um oscilador no estado caracterizado por v=2, a energia total vale $\frac{5}{2} h\nu_0$, mas a energia potencial muda da mesma maneira que para qualquer outro estado: nos pontos extremos x=a e x=-a, a energia total é igual a energia potencial, e a energia cinética é, consequentemente, nula; no ponto x=0, a energia potencial é zero e a energia cinética é $\frac{5}{2} h\nu_0$.

A Fig. 4.5 apresenta uma série de níveis equidistantes, tais que:

$$E_{v+1} - E_v = h\nu_0$$

É importante notar que, mesmo no nível fundamental, o oscilador quântico tem uma energia total, a *energia do ponto zero*, diferente de zero. Classicamente é como se o oscilador não pudesse nunca parar de oscilar em volta de sua posição de equilíbrio. Este efeito é uma consequência direta do princípio de incerteza. No ponto x=0 a energia potencial é zero e a energia cinética é igual à energia total E_v. O momento linear é:

$$p_x = \pm \sqrt{2m\,E_v}$$

de maneira que se a energia E_v é zero, temos simultaneamente x=0 e p_x=0, e também Δx=0, Δp_x=0, o que contradiz o princípio de incerteza.

No caso da partícula na caixa a energia do nível para n=0 é E_0=0, mas a função de onda correspondente $\Psi_0 = \sqrt{\frac{\pi}{a}}\, \text{sen}\, \frac{n\pi x}{a}$ também vale zero, de maneira que esse nível não está ocupado. Uma partícula no nível n=0 teria Δp=0 e Δx=a, o qual também contradiziria o princípio de incerteza.

3.3 - *Representação Gráfica das Funções de Onda: O efeito Túnel* [4]

Como no caso da partícula na caixa unidimensional, as funções de onda podem ser representadas (Fig. 4.6) num gráfico superposto ao diagrama de níveis da Fig. 4.5, sujeito às mesmas precauções relativas à interpretação. Um detalhe chama imediatamente a atenção: a função de onda Ψ, e, consequentemente, a densidade de probabilidade Ψ^2, não são zero nos pontos onde a energia total e a energia potencial se igualam. Nos pontos fora da curva de energia potencial, por exemplo no ponto A indicado na Fig. 4.6a, a energia potencial da partícula é V_A que é superior à energia total E_1. Como $E_1 = T_A + V_A$, a energia cinética deve ser negativa! A possibilidade da partícula se encontrar em pontos onde V>E é um efeito puramente quântico e recebe o nome de efei-

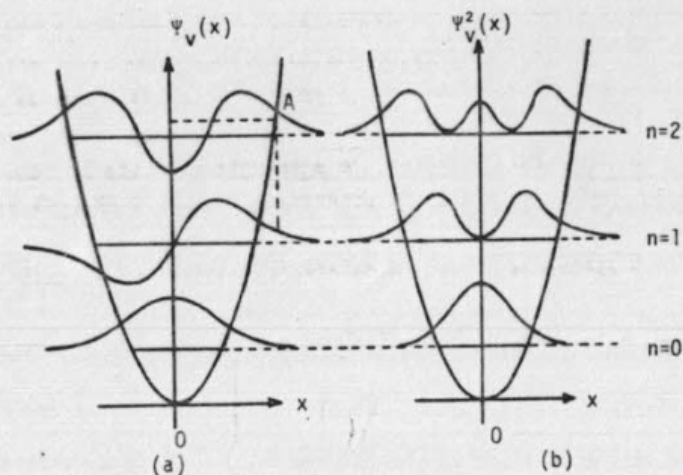



Fig. 4.6 - *O oscilador: (a) funções de onda; (b) densidade de probabilidade.*

to túnel porque parece que a partícula penetra na barreira de potencial como por um túnel. A explicação deste fenômeno deve ser achada, como para a energia do ponto zero, também no princípio de incerteza: o conceito de posição da partícula carece de sentido no caso dos quantons e a interpretação clássica de fenômenos quânticos necessariamente leva à contradições.

O efeito túnel foi introduzido por Gamow [9] para tentar explicar o decaimento radioativo por emissão de partículas α: com efeito, as partículas α se encontram presas no núcleo por forças muito grandes, de modo que não é possível explicar classicamente como elas conseguem escapar. A forma do potencial nuclear para partículas α está representado na Fig. 4.7a.

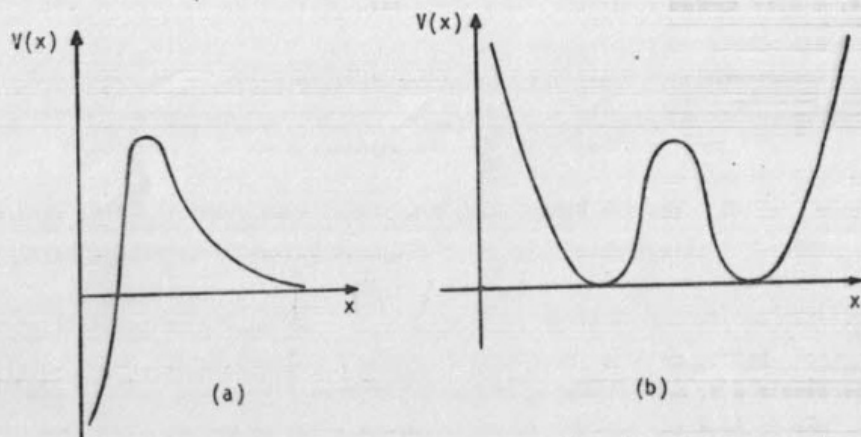



Fig. 4.7 - *Barreiras de potencial que dão origem à tunelamento.*

Outro fenômeno que é também explicado pelo efeito túnel é o da "inversão do guarda-chuva" [10], que ocorre em moléculas piramidais como NH_3, PH_3 e AsH_3: neste caso, os que tunelam são os prótons, e o potencial têm a forma indicada na Fig. 4.7b. De uma maneira geral, ocorre tunelamento quando o potencial apresenta uma barreira estreita e finita. A probabilidade de tunelamento decresce ao aumentar a massa da partícula e a altura e a largura da barreira.

4 - ROTOR RÍGIDO [2,10]

O rotor rígido é um sistema formado por dois corpos A e B ligados por uma barra sem massa, de comprimento R e girando em qualquer direção mas com o centro de massa fixo.

A energia cinética de um sistema qualquer constituido por duas massas m_A e m_B cujas coordenadas são x_A, y_A, z_A e x_B, y_B, z_B, respectivamente, é:

$$T = \frac{1}{2} m_A(\dot{x}_A^2+\dot{y}_A^2+\dot{z}_A^2) + \frac{1}{2} m_B(\dot{x}_B^2+\dot{y}_B^2+\dot{z}_B^2) \qquad (4.47)$$

O conjunto de coordenadas $\{x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B\}$ pode ser transformado num conjunto equivalente $\{X,Y,Z,x,y,z\}$ onde as três primeiras coordenadas são as do centro de massa, e as três últimas são coordenadas *relativas* que caracterizam a posição de um dos corpos com relação ao outro. As coordenadas do centro de massa de um sistema de N corpos se definem em geral pela equação:

$$q = \frac{\sum_i^N m_i q_i}{\sum_i^N m_i} \qquad (4.48)$$

onde q representa X,Y ou Z. Como o centro de massa do rotor rígido está fixo no espaço, podemos escrever:

$$X = \frac{m_A x_A + m_B x_B}{m_A + m_B} = 0$$

$$Y = \frac{m_A y_A + m_B y_B}{m_A + m_B} = 0 \qquad (4.49)$$

$$Z = \frac{m_A z_A + m_B z_B}{m_A + m_B} = 0$$

As coordenadas relativas são:

$$x = x_A - x_B$$

$$y = y_A - y_B \tag{4.50}$$

$$z = z_A - z_B$$

Procurando as relações inversas que dão x_A e x_B em função de x, obtemos:

$$x_A = \frac{m_A}{m_A + m_B} x$$

$$x_B = \frac{m_B}{m_A + m_B} x \tag{4.51}$$

e analogamente para y_A, y_B, z_A e z_B. Substituindo na eq. 4.47 e agrupando os termos, a energia cinética nas coordenadas relativas é:

$$T = \frac{1}{2} \mu (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2) \tag{4.52}$$

onde μ é a massa reduzida, definida como:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

No movimento rotacional puro, não há energia potencial; assim o Hamiltoniano do problema é simplesmente:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(x,y,z)$$

ou, escrevendo o Laplaciano em coordenadas polares (Apêndice 5):

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}^2\theta} \frac{\partial}{\partial \phi^2} \right] \tag{4.53}$$

Para o rotor rígido, a coordenada relativa r é constante e igual a R.

É interessante discutir aqui o significado destas coordenadas relativas. O novo problema está representado na Fig. 4.8. Não são mais duas massas m_A e m_B ligadas por uma barra de comprimento R: agora só se tem *uma* massa reduzida μ que gira a uma distância R constante em volta da origem, ou seja, uma massa μ que percorre a superfície de uma esfera de raio R. A origem *não* representa o centro de massa do antigo rotor rígido. De fato, o ro-

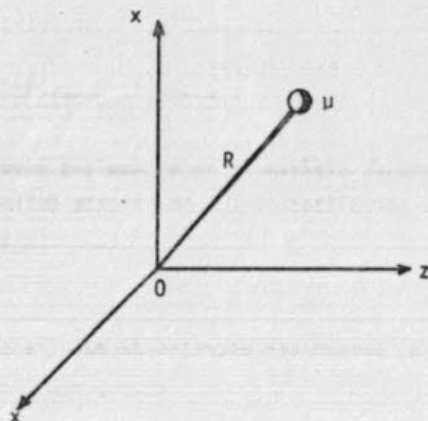



Fig. 4.8 - *O rotor rígido em coordenadas relativas.*

tor rígido desapareceu totalmente para dar lugar a um novo sistema: o de *uma* partícula de massa μ que realiza uma rotação no espaço em volta de um ponto O a uma distância R, constante, de O.

O momento de inércia I que caracteriza a rotação em volta de um certo eixo se define como:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 \tag{4.54}$$

e é fácil demonstrar (ver Apêndice 6) que para dois corpos, I é simplesmente

$$I = \mu R^2 \tag{4.55}$$

Substituindo no Hamiltoniano, a equação de Schrödinger fica como:

$$-\frac{\hbar^2}{2I}\left[\frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\Psi(\theta,\phi) = E\Psi(\theta,\phi) \tag{4.56}$$

a qual pode ser separada em:

$$\frac{d^2\Phi(\phi)}{d\phi^2} = -\lambda\,\Phi(\phi) \tag{4.57}$$

e

$$-\frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\text{sen}\theta\frac{d\Theta(\theta)}{d\theta}\right) + \frac{\lambda}{\text{sen}^2\theta}\Theta(\theta) = \frac{2IE}{\hbar^2}\Theta(\theta) \tag{4.58}$$

onde $\Psi(\theta,\phi) = \Theta(\theta)\Phi(\phi)$ e λ é uma constante.

4.1 - Autofunções e Autovalores

A solução da eq. 4.57 é bem conhecida:

$$\Phi(\phi) = N\, e^{\pm i\sqrt{\lambda}\,\phi}$$

onde N é a constante de normalização. É conveniente definir

$$\lambda \equiv m^2$$

para que as soluções $\Phi(\phi)$ possam ser escritas da maneira seguinte:

$$\Phi(\phi) = N\, e^{im\phi}, \qquad m=0,\pm1,\pm2,\ldots \tag{4.59}$$

A eq. 4.58 pode ser modificada mediante certas substituições, para ficar semelhante à *equação associada de Legendre* (Apêndice 7). As suas soluções são:

$$\Theta_\ell^{|m|}(\theta) = N' P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \tag{4.60}$$

onde N' é a constante de normalização, e $P_\ell^{|m|}(\cos\theta)$ são os polinômios associados de Legendre. Os números quânticos ℓ e m são tais que $\ell = 0,1,2,\ldots$ e $m = 0,\pm1,\pm2,\ldots\pm\ell$. Os níveis de energia permitidos são:

$$E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I}\,\ell(\ell+1), \qquad \ell = 0,1,2,3,\ldots \tag{4.61}$$

Finalmente, as autofunções do rotor rígido são:

$$\Psi(\theta,\phi) \equiv Y_{\ell m}(\theta,\phi) = N''\, e^{im\phi}\, P_\ell^{|m|}(\cos\theta)$$

e recebem o nome de *harmônicos esféricos*.

É instrutivo calcular as constantes de normalização N" destas funções. A demonstração geral, para qualquer valor de ℓ e m pode ser achada na Ref. 8; limitaremo-nos aqui a um caso específico, por exemplo $\ell=1$, $m=1$. O polinômio de Legendre correspondente é:

$$P_1^1(\cos\theta) = \operatorname{sen}\theta$$

e o harmônico esférico é:

$$Y_1^1(\theta,\phi) = N''\text{sen}\theta\, e^{i\phi}$$

A integral de normalização é escrita como:

$$N''^2\iint(\text{sen}\theta\, e^{-i\phi})(\text{sen}\theta\, e^{i\phi})d\tau = 1$$

Para r constante, $d\tau$ é o elemento de superfície de uma esfera de raio r:

$$d\tau = \text{sen}\theta d\theta d\phi$$

Assim:

$$N''^2\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi}\text{sen}^3\theta d\theta = 1$$

Utilizando a tabela de integrais do Apêndice 2, temos:

$$N''^2 . 2\pi \, . \, \frac{2}{3}\int_0^{\pi}\text{sen}\theta d\theta = 1$$

$$N''^2 . \frac{4\pi}{3} . 2 = 1$$

e finalmente:

$$N'' = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}$$

Em geral:

$$Y_{\ell m}(\theta,\phi) = \sqrt{\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{4\pi(\ell+|m|)!}}\, e^{im\phi}P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \tag{4.62}$$

Os harmônicos esféricos são funções importantíssimas pois ocorrem na descrição de muitos fenômenos e sistemas, desde átomos e moléculas, até o movimento das marés e a fissão nuclear [10]. No capítulo seguinte veremos que as partes angulares dos orbitais atômicos são também harmônicos esféricos.

Da linguagem comumente usada em espectroscopia surgiu o costume de utilizar certos símbolos para caracterizar os diferentes valores do número quântico ℓ; estes são:

ℓ	0	1	2	3	4	5	6	...
símbolo	s	p	d	f	g	h	i	...

O valor do número quântico m é geralmente indicado em superíndice. Alguns exemplos de harmônicos esféricos, seus símbolos, e suas expressões analíticas são os seguintes:

$$Y_{0,0} = s = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

$$Y_{1,0} = p^{0} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$$Y_{1,\pm 1} = p^{\pm 1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \operatorname{sen}\theta \, e^{\pm i\phi}$$

Uma tabela completa pode ser facilmente montada a partir da eq. 4.62 e da tabela de polinomios de Legendre do Apêndice 7.

4.2 - *Diagrama de Níveis*

As energias rotacionais (eq. 4.61) dependem apenas do número quântico ℓ. Como para cada valor de ℓ o número quântico m pode adquirir os valores: $0, \pm 1, \ldots, \pm \ell$ dando origem a $(2\ell+1)$ autofunções independentes, a degenerescência do nível ℓ é $(2\ell+1)$. Na Fig. 4.9 estão representados os níveis de ener-

Fig. 4.9 - *Níveis de energia do rotor rígido.*

gia e as suas degenerescências. Note-se que, neste caso, $E = 0$ não constitui uma contradição do princípio de incerteza.

4.3 - *Representação Gráfica das Autofunções: diagramas polares*

Ao tentar representar graficamente as autofunções $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ dadas pela eq. 4.62 surge imediatamente um problema: estas funções para $m \neq 0$, são imaginárias! O princípio de superposição para soluções de equações diferenciais lineares e homogêneas nos fornece uma saída. Com efeito, se as funções $Y_{\ell m}$ e $Y_{\ell m'}$ são autofunções do operador $\hat{H}$ correspondentes ao mesmo autovalor E_ℓ, qualquer combinação linear delas é também uma autofunção de $\hat{H}$ com autovalor E_ℓ. A demonstração é imediata.
Se

$$\hat{H}\, Y_{\ell m} = E_\ell Y_{\ell m}$$

e

$$\hat{H}\, Y_{\ell m'} = E_\ell Y_{\ell m'}$$

então

$$\hat{H}(a\, Y_{\ell m} + b\, Y_{\ell m'}) = E_\ell (a\, Y_{\ell m} + b\, Y_{\ell m'})$$

Em particular podemos escolher combinações de certas $Y_{\ell m}$ e $Y_{\ell m'}$ tais que elas sejam funções reais; somando e subtraindo $Y_{\ell m}$ e $Y_{\ell(-m)}$ se obtêm o resultado desejado. A soma é:

$$\Psi_{\ell m}(\text{soma}) = Y_{\ell m} + Y_{\ell(-m)} = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\, P_\ell^{|m|}(\cos\theta)\left[e^{im\phi} + e^{-im\phi}\right]$$

e, utilizando a relação de Euler:

$$\Psi_{\ell m}(\text{soma}) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\, P_\ell^{|m|}(\cos\theta) . 2 \cos m\phi \qquad (4.63)$$

que é uma função real. Esta função não está normalizada. Para normaliza-la basta escrever:

$$N^2 \int (Y_{\ell m} + Y_{\ell(-m)})^* (Y_{\ell m} + Y_{\ell(-m)}) d\tau = 1$$

de onde

$$N = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Analogamente a função

$$\Psi_{\ell m}(\text{diferença}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(Y_{\ell m} - Y_{\ell(-m)}) \qquad (4.64)$$

é uma função real e normalizada, e ainda linearmente independente de $\Psi_{\ell m}$(soma).

De uma maneira geral, para fins de representação gráfica, cada par de funções $Y_{\ell(\pm m)}$ imaginárias é substituido pelo par correspondente $\Psi_{\ell m}$(soma) e $\Psi_{\ell m}$(diferença) de funções reais. Por exemplo, a combinação das funções p^1 e p^{-1} dá origem a

$$p(\text{soma}) = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(p^{+1}+p^{-1}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\,\text{sen}\theta\ 2\cos\phi$$

$$= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\,\text{sen}\theta\cos\phi \equiv p_x$$

e

$$p(\text{diferença}) = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{3}{\pi}}\,\text{sen}\theta\,\text{sen}\phi \equiv p_y.$$

As designações de p_x e p_y tornam-se evidentes se notarmos que, em coordenadas polares,

$$x = r\ \text{sen}\theta\cos\phi$$

e

$$y = r\ \text{sen}\theta\,\text{sen}\phi$$

de maneira que as partes angulares de x e de p_x são idênticas, e o mesmo acontece com y e p_y.

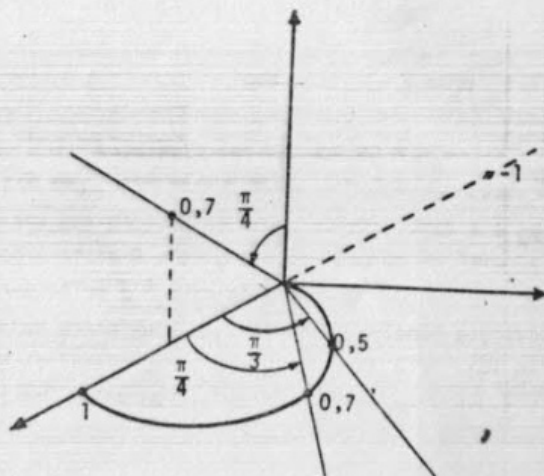
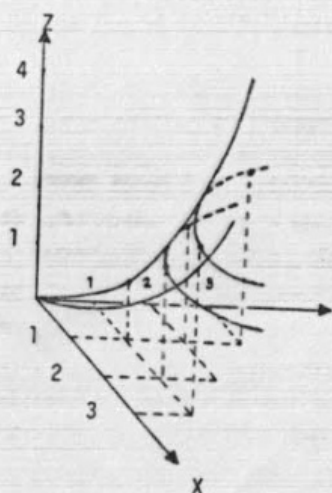
As funções angulares $\Psi_{\ell m}(\theta,\phi)$ são representadas em *diagramas polares*: este tipo de representação em três dimensões, apesar de ser basicamente análogo ao de qualquer função $z=g(x,y)$ em coordenadas cartesianas, é menos usado, e por esse motivo, menos familiar. Para ilustrar sua aplicação, representaremos a função $r=f(\theta,\phi)=\text{sen}\theta\cos\phi$ (Fig. 4.10b), fazendo uma paralelismo com a representação da função $z = xy$ (Fig. 4.10a). O procedimento é o seguinte:

(1) Fazer um quadro de valores de f para cada par de valores das variá

veis:

x	y	z = xy
0	0	0
1	1	1
2	2	4
1	2	2
2	1	2
3	1	3
3	2	6
3 ⋮	3 ⋮	9 ⋮

θ	ϕ	r=senθcosϕ
0	0	0
π/4	0	√2/2
π/2	0	1
π/2	π/4	√2/2
π/2	π/3	1/2
π/2	π	-1
π/2	5π/4	-√2/2
π/4 ⋮	5π/4 ⋮	-1/2 ⋮

(2) Para cada par de valores das variáveis, levar no terceiro eixo ($\vec{z}$ em coordenadas cartesianas, um raio $\vec{r}$ em coordenadas polares) o valor da função f (Figs. 4.10). Para representar os gráficos polares é frequentemente útil imarginarmos que o centro de coordenadas está localizado num canto da sala na qual estamos, com o eixo z na vertical, o eixo x à esquerda e o y à direita.

Figs. 4.10 - *Representação de uma função f(x,y) em:(a) coordenadas cartesianas, (b) coordenadas polares.*

(3) As funções $g(x,y)$ e $f(\theta,\phi)$ são as vezes positivas e as vezes negativas. Em coordenadas cartesianas os valores negativos de f não são um problema pois o eixo z tem valores de $-\infty$ a $+\infty$. Entretanto o vetor $\vec{r}$ só admite valores positivos de r, de modo que é preciso recorrer a um artifício para poder indicar o sinal da função $f(\theta,\phi)$ num diagrama polar. Como as funções $\Psi_{\ell m}(\theta,\phi)$ são contínuas, elas são positivas em certas regiões e negativas em outras, sendo estas separadas por planos nodais. O sinal em cada região é indicado sobre a superfície, como nas Figs. 4.10 e 4.11.

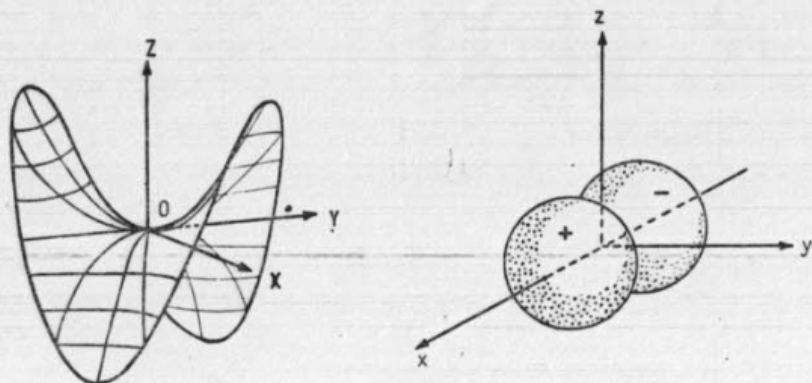



Fig. 4.11 - *Superfícies $g(x,y) = xy$ e $f(\theta,\phi) = sen\theta cos\phi$.*

Consideremos agora a autofunção

$$p_x = \sqrt{\frac{3}{16\pi}}\, sen\theta cos\phi$$

do rotor rígido. A sua representação num diagrama polar é, à menos de uma constante, idêntica à da função $f(\theta,\phi)$ da Fig. 4.11b. O quadrado da função p_x é a densidade de probabilidade de que uma massa μ que se desloca sobre a superfície de uma esfera de raio R ocupe o ponto caracterizado pelos valores de θ e ϕ. A representação de p_x^2 é muito parecida com a de p_x, exceto que os dois lóbulos são positivos e um pouco mais alongados. Notamos que, para um rotor rígido no estado p_x, a probabilidade é máxima de acharmos a massa μ sobre a superfície da esfera em volta dos pontos:

$$\begin{cases}\theta = \pi/2 \\ \phi = 0\end{cases} \quad \text{e} \quad \begin{cases}\theta = \pi/2 \\ \phi = \pi\end{cases}$$

Existe toda uma faixa da superfície da esfera, perto do plano yz, na qual a probabilidade de achar a massa μ tende a zero (Fig. 4.12). O plano yz é um plano nodal. Como foi discutido na Sec. 2 deste capítulo, porém, nos planos

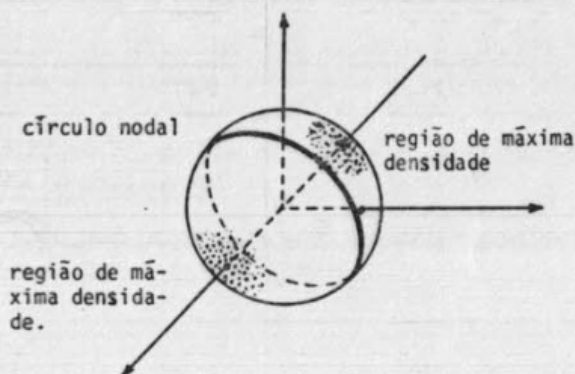



Fig. 4.12 - *Distribuição da densidade de probabilidade para o estado* p_x *da massa* μ *sobre uma esfera.*

nodais a função não é zero se considerarmos as correções relativistas; eles correspondem apenas a regiões de muito baixa probabilidade.

As autofunções do rotor rígido para alguns dos níveis estão representadas na Fig. 4.13. As designações:

$$d_{x^2-y^2}, \quad f_{z^3-\frac{3}{5}zr^2}, \ \ldots$$

obedecem às mesmas considerações que no exemplo das funções p_x e p_y. Note-se a aparição de *planos nodais*, ou seja planos nos quais a função de onda é zero, em número igual ao número quântico ℓ.

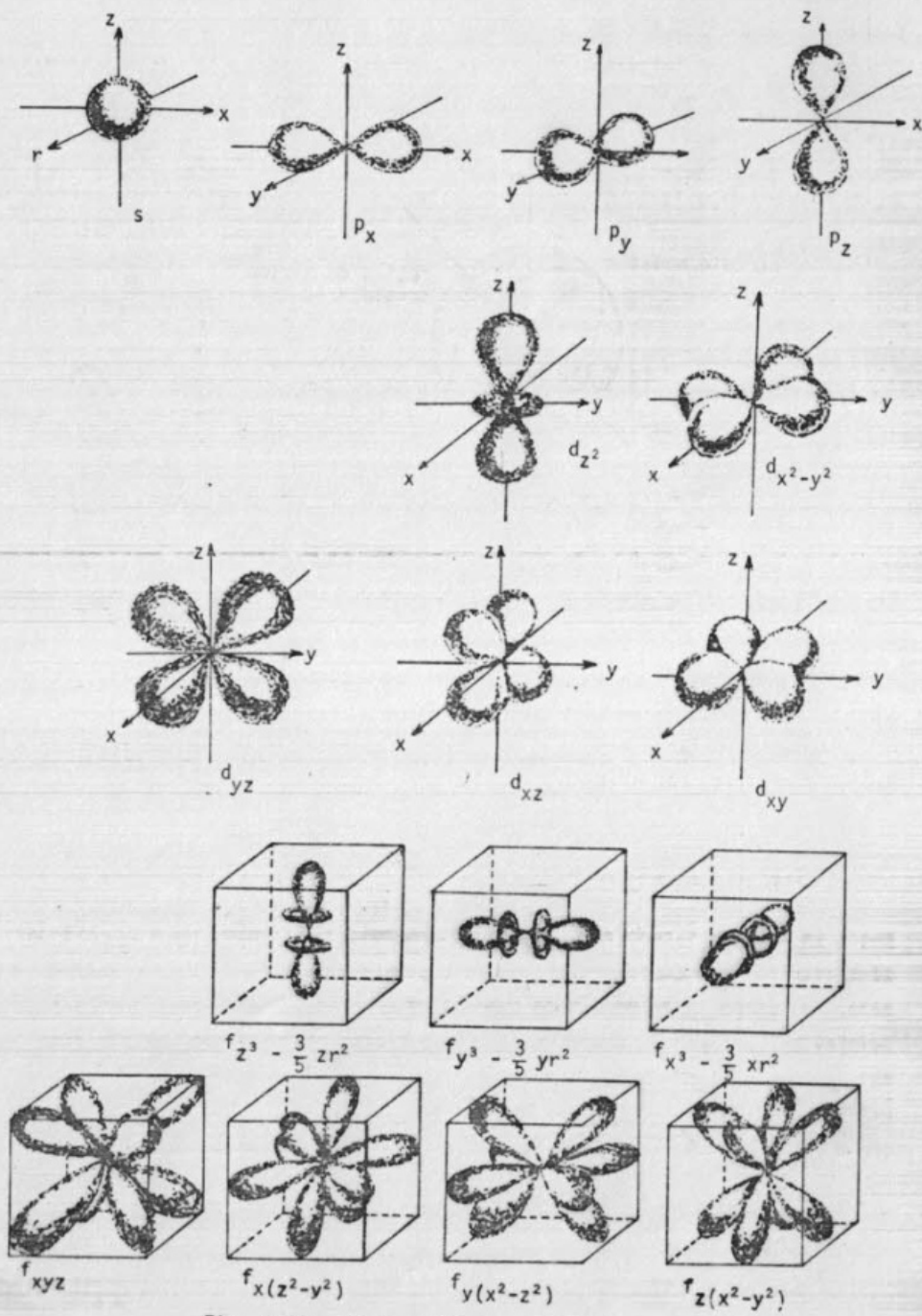



Fig. 4.13 - *Os harmônicos esféricos.*

REFERÊNCIAS

1 - G.W. Castellan, *Físico-Química* traduzido por L.C. Guimarães (Ao Livro Técnico, Rio de Janeiro, 1973).

2 - M. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Benjamin, New York, 1969).

3 - P.A.M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (London), A 117, 610 e A 118, 351 (1928). Para um tratamento mais simples da mecânica quântica relativista em relação ao problema dos nós nas funções de onda, ver: R.E. Powell, *Relativistic Quantum Chemistry: The electrons and the Nodes*, J.Chem. Ed. 45, 563 (1968).

4 - H.A. Pohl, *Introdução à Mecânica Quântica* traduzido por H.C. Chagas, (Edgar Blucher, São Paulo, 1971).

5 - N.B. Hannay, *Solid State Chemistry* (Prentice-Hall, New Jersey, 1967).

6 - H. Kuhn, Helv. Chim. Acta. 31, 1441 (1948); 34, 1308 (1951); J. Chem. Phys. 29, 958 (1958).

7 - J.R. Platt, J. Chem. Phys. 22, 1448 (1954).

8 - L. Pauling e E. Bright Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics* (International Student Edition, McGraw-Hill, Tokyo, 1935).

9 - G. Gamow, Z. Physik, 51, 204 (1928).

10 - P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, (Clarendon Press, Oxford, 1970)

EXERCÍCIOS

1 - Calcule a energia em cm^{-1} dos dois primeiros níveis de energia para:
a) um elétron numca caixa unidimensional de 2 Å de comprimento.
b) uma bolinha de massa 1g numa caixa unidimensional de 10 cm de comprimento.

2 - Calcule o valor médio da posição x de uma partícula no estado n=2 de uma caixa unidimensional.

3 - Dada uma partícula no estado n=1, qual a probabilidade de encontrá-la entre x=0 e $x = \frac{a}{4}$ da caixa unidimensional.

4 - Calcule para a partícula na caixa unidimensional:
a) a integral $\langle \Psi_1 | \Psi_2 \rangle$
b) a integral $\langle \Psi_1 | x | \Psi_2 \rangle$

5 - Mostrar que as autofunções de $\hat{H}$ da partícula numa caixa não são autofun

ções do momento linear p_x. Calcular $< \hat{p}_x >$.

6 - a) Calcule os níveis de energia para uma partícula numa caixa tridimensional de dimensões a, b e c.

b) Que acontece no caso particular para o qual a=b=c?

c) Se a≠b≠c, faça uma tabela de valores de n_x, n_y, n_z, para os números quânticos variando de 0 a 5 e determine as energias e as degenerescências dos níveis.

7 - Considere a molécula de hexatrieno. Suponha que os seis elétrons π podem movimentar-se livremente no comprimento da molécula.

Este sistema pode ser aproximado pelo modelo seguinte: uma caixa unidimensional cujo comprimento é o de três ligações simples mais três duplas. Utilize os valores; 1,35 Å para C=C e 1,54 Å para C-C. Lembre que só cabem dois elétrons em cada nível de energia.

Calcule:

a) a energia total E_π dos elétrons π da molécula.

b) a energia do mais alto nível ocupado ε_0.

c) a energia do mais baixo nível desocupado ε_d.

d) a diferença $(\varepsilon_d - \varepsilon_0)$. Esta energia deveria ser aproximadamente igual a energia da banda de absorção mais intensa, no espectro ultravioleta-visível do corante hexatrieno. Compare o λ calculado com o valor experimental para a linha de maior absorção λ_{max}=268 mμ.

8 - Mostre que a energia de um oscilador harmônico em três dimensões é:

$$E_{v_x,v_y,v_z} = (v_x + \frac{1}{2})h\nu_x + (v_y + \frac{1}{2})h\nu_y + (v_z + \frac{1}{2})h\nu_z$$

9 - Represente num diagrama polar a função

$$Y_{00}(\theta,\phi) = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$$

10 - Explique o motivo da designação

$$d_{x^2-y^2}$$

para a função obtida por uma soma dos harmônicos esféricos d^{+2} e d^{-2}.

11 - Represente num diagrama polar a função

$$f^0 = \cos\theta(\frac{5}{3}\cos^2\theta - 1)$$

Qual o nome desta função na terminologia das funções reais?

12 - A denominação d_{z^2} da função $Y_{20}(\theta,\phi)$ é uma abreviação de

$$d_{2z^2-x^2-y^2}$$

Demonstre-o.

13 - Pegue uma esfera de isopor e marque sobre a superfície:

a) as entradas e saídas dos eixos x,y e z.

b) as posições mais prováveis da massa reduzida μ do rotor rígido quando este se encontra no estado caracterizado pela função d_{xy}.

c) os planos nodais para esse mesmo estado.

CAPÍTULO V - O MODELO QUÂNTICO PARA ÁTOMOS HIDROGENÓIDES

De sua curta e espetacular existência (1911-1927) o átomo de Bohr deixou uma imagem simples do átomo, e saudades imorredouras. Pois o modelo quântico que finalmente teve de lhe suceder, é bem menos acolhedor e muito mais difícil de visualizar: os elétrons não possuem trajetórias fixas, apenas se conhecem as probabilidades deles se acharem em determinadas posições e, como veremos quando resolvermos o problema em detalhes, estas probabilidades se estendem à distâncias grandes do núcleo de maneira que até mesmo o conceito de tamanho do átomo perde o seu significado. Pior ainda, a equação de Schrödinger, cujas soluções devem em princípio nos fornecer toda a informação necessária para a predição das propriedades atômicas, só possui solução *exata* para os átomos hidrogenóides! Apesar de todas estas desvantagens, o modelo quântico é o único que consegue explicar todos os fenômenos observados.

Neste capítulo estudaremos a resolução da equação de Schrödinger para átomos hidrogenóides. No Cap. VII veremos alguns dos métodos aproximados que se utilizam para resolver os problemas de mais de duas partículas.

Os átomos hidrogenóides podem ser considerados como sistemas formados por duas partículas pontuais que interagem por atração coulombiana entre as suas cargas: o núcleo, de massa M, carga (+Ze), e coordenadas x_1, y_1, z_1, e o elétron, de massa m, carga (-e) e coordenadas x_2, y_2, z_2. A energia potencial, em ausência de campos externos, é

$$V = \frac{(+Ze)(-e)}{\sqrt{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2}}$$

onde o denominador é a distância entre as duas cargas. Nestas coordenadas, a energia clássica total do sistema $E_T = T+V$, é:

$$E_T = \frac{1}{2} M(\dot{x}_1{}^2+\dot{y}_1{}^2+\dot{z}_1{}^2) + \frac{1}{2} m(\dot{x}_2{}^2+\dot{y}_2{}^2+\dot{z}_2{}^2) - \frac{Ze^2}{\sqrt{(x_2-x_1)^2+(y_2-y_1)^2+(z_2-z_1)^2}}$$

Mudando de coordenadas, em forma análoga à utilizada no problema do rotor rígido,

$$E_T = \frac{1}{2} (M+m)(\dot{X}^2+\dot{Y}^2+\dot{Z}^2) + \frac{1}{2} \mu(\dot{x}^2+\dot{y}^2+\dot{z}^2) - \frac{Ze^2}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

onde o primeiro têrmo representa a energia de translação de uma partícula de

massa (M+m) localizada no centro de massa (e pode ser deixado de lado porque o movimento de translação não é quantizado), μ é a massa reduzida $\frac{mM}{m+M}$, e as coordenadas x,y e z são as coordenadas relativas indicadas na Fig. 5.1. Mudando ainda as coordenadas relativas, de cartesianas para polares, o Ha-

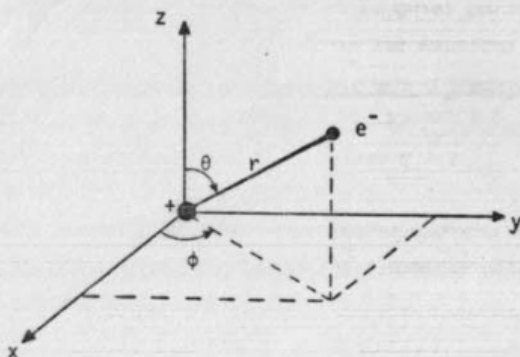



Fig. 5.1 - *Sistema de coordenadas para o átomo de hidrogênio.*

miltoniano do problema pode finalmente ser escrito como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(r,\theta,\phi) - \frac{Ze^2}{r} \tag{5.1}$$

e a equação de Schrödinger:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(r,\theta,\phi) - \frac{Ze^2}{r}\right]\Psi(r,\theta,\phi) = E\Psi(r,\theta,\phi) \tag{5.2}$$

onde E é a energia eletrônica:

$$E = E_{total} - E_{translacional}$$

1 - *AUTOFUNÇÕES E AUTOVALORES*

Substituindo o Laplaciano pela expressão desenvolvida, postulando uma função de onda separável

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \tag{5.3}$$

e dividindo ambos membros da eq. 5.2 por $\Psi(r,\theta,\phi)$, esta se transforma em:

$$\frac{1}{r^2R}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \frac{1}{r^2 sen\theta}\frac{1}{\Theta}\frac{d}{d\theta}(sen\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + \frac{1}{r^2 sen^2\theta}\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E + \frac{Ze^2}{r}) = 0$$

Multiplicando ambos os membros por r^2, obtemos uma nova equação na qual o primeiro e o último termo só dependem de r, enquanto que o segundo e o terceiro termo só dependem dos ângulos, de modo que podemos dividi-la em duas:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2}(E + \frac{Ze^2}{r}) = \beta \tag{5.4}$$

$$\frac{1}{sen\theta}\frac{1}{\Theta}\frac{d}{d\theta}(sen\theta\frac{d\Theta}{d\theta}) + \frac{1}{sen^2\theta}\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} = -\beta \tag{5.5}$$

onde β é uma constante. A eq. 5.5 é inteiramente análoga à eq. 4.56 do rotor rígido, se substituirmos β por $\frac{2IE}{\hbar^2}$. Suas soluções são os harmônicos esféricos $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ e os autovalores E_ℓ são:

$$E_\ell = \frac{\hbar^2}{2I}\ell(\ell+1) \qquad \ell = 0,1,2,...$$

Assim:

$$\beta = \ell(\ell+1)$$

e a eq. 5.4 pode ser reescrita como:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}(r^2\frac{dR}{dr}) - \frac{\ell(\ell+1)R}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(\frac{Ze^2}{r} + E)R = 0 \tag{5.6}$$

A eq. 5.6 pode ainda ser modificada para ficar numa forma análoga à de uma equação diferencial bem conhecida, a equação associada de Laguerre (Apêndice 8). As autofunções dependem de dois números quânticos n e ℓ, e são

$$R_{n\ell}(r) = -\sqrt{(\frac{2Z}{na_o})^3\frac{(n-\ell-1)!}{2n\{(n+\ell)!\}^3}}\, e^{-\frac{\rho}{2}}.\rho^\ell.L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) \tag{5.7}$$

onde $a_o = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$, $\rho = \frac{2Zr}{na_o}$, e os $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ são os polinômios associados de Laguerre.

Os autovalores só dependem do número quântico n e são:

$$E_n = -\frac{Z^2e^2}{2a_o}\frac{1}{n^2} \tag{5.8}$$

idênticos aos valores da energia obtidos no Cap. III para o modelo atômico

de Bohr (eq. 3.9). Assim fica explicado o êxito do átomo de Bohr com relação ao espectro do átomo de hidrogênio.

Finalmente as autofunções do átomo de hidrogênio $\Psi(r,\theta,\phi)$ são:

$$\Psi(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r)\, Y_{\ell m}(\theta,\phi) \tag{5.9}$$

caracterizadas por três números quânticos n, ℓ e m. O número quântico n, ou *número quântico principal*, pode adquirir os valores 1,2,3,...; para cada valor de n, o *número quântico azimutal* ℓ pode valer $0,1,2,\ldots,n-1$; e, para cada valor de ℓ, o *número quântico magnético* m pode valer $0,\pm1,\pm2,\ldots,\pm\ell$. Os nomes dados a estes números quânticos provêm da nomenclatura utilizada tradicionalmente em espectroscopia. É costume ainda denominar pelas letras s,p,d, f,g,h,..., os estados caracterizados por $\ell = 0,1,2,3,4,5,\ldots$ respectivamente (as quatro primeiras letras não seguem a ordem alfabética; originam-se nas palavras "sharp", "principal", "diffuse", "fundamental", usadas com relação as linhas do espectro do hidrogênio atômico).

Analogamente ao caso do rotor rígido (Sec. 4.3) é conveniente fazer combinações lineares das funções imaginárias $2p^{+1}, 2p^{-1}, 3d^{+2}, 3d^{-2}$, etc... para formar funções reais que possam ser representadas graficamente. Todas as funções hidrogênicas até n=3 estão tabeladas no Apêndice 9.

As funções hidrogênicas são chamadas de *orbitais atômicos*, por analogia com o modelo de Bohr no qual as *órbitas* são definidas: assim, um orbital atômico é simplesmente uma função de onda de um elétron em relação a um centro.

2 - *UNIDADES ATÔMICAS*

As unidades atômicas já foram introduzidas no Cap. III e são o bohr:

$$1 \text{ bohr} \equiv a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2} = 0{,}529 \text{ Å} \tag{5.10}$$

e o hartree:

$$1 \text{ hartree} = \frac{e^2}{a_0} = 43{,}6 \times 10^{-12} \text{ ergs} = 27{,}21 \text{ eV} \tag{5.11}$$

É fácil demonstrar que qualquer equação da mecânica quântica pode ser imediatamente escrita em unidades atômicas* com a simples substituição das constan

*Dois tipos de unidades atômicas são utilizadas: *as absolutas* (hartrees) nas quais a massa do elétron é igual a um, e as *relativas* (hartrees (núcleo)) nas quais a massa reduzida μ do elétron com respeito ao núcleo é um. Neste texto utilizaremos as segundas.

tes $\hbar$, a_0, e (carga eletrônica), m(massa do elétron) pelo valor 1. A demonstração para o caso do átomo de hidrogênio é a seguinte. Consideremos o Hamiltoniano

$$\hat{H}_{(ergs)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

Fazendo $r_{(cm)} = a_0 r'_{(bohr)}$, lembrando que

$$\frac{\partial^2}{\partial r^2} = \frac{1}{a_0^2}\frac{\partial^2}{\partial r'^2}$$

e substituindo na expressão para $\hat{H}$:

$$\hat{H}_{(ergs)} = -\frac{\hbar^2}{2\mu a_0^2}\nabla^2_{(hartrees)} - \frac{e^2}{a_0 r'}$$

$$= \left[-\frac{1}{2}\nabla^2_{(hartrees)} - \frac{1}{r'}\right]\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$$

$$= \hat{H}_{(hartrees)}\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$$

que é equivalente a susbstituir no $\hat{H}_{(ergs)}$ as constantes $\hbar$, μ e a carga do elétron pela unidade.

As autofunções dos átomos hidrogenóides ficam, analogamente, bem simplificadas. Assim a função de onda do nível fundamental do átomo de hidrogênio, em unidades atômicas é:

$$\Psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r} \qquad (5.12)$$

3 - *DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA*

A energia dos níveis dos átomos hidrogenóides

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2} \text{ hartrees} \qquad (5.13)$$

depende apenas do número quântico n. Em consequência, para $n > 1$, há várias funções de onda correspondentes a um mesmo valor da energia, e os níveis são degenerados. É fácil verificar que a degenerescência é n^2. O diagrama de níveis é ilustrado na Fig. 5.2 para o átomo de hidrogênio.

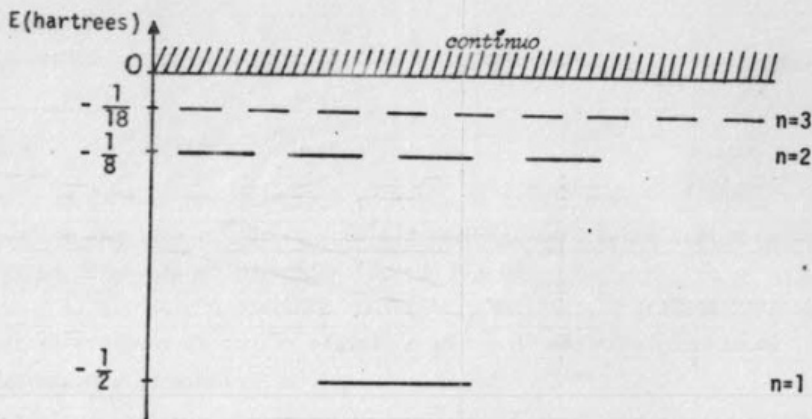



Fig. 5.2 - *Diagrama de níveis do átomo de hidrogênio.*

Como já foi notado com relação às energias do átomo de Bohr, todos os E_n são negativos, sendo que o zero de energia corresponde ao átomo dissociado, ou seja, a uma situação em que o elétron e o núcleo se encontram infinitamente separados.

Existem ainda estados de energia positiva que não correspondem a estados ligados e nos quais a energia não é quantizada: são os *estados do contínuo*, que o elétron atinge quando o átomo é ionizado.

4 - REPRESENTAÇÃO DAS FUNÇÕES DE ONDA

Para a representação das funções $\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)$ seria necessário um diagrama tetradimensional. Para contornar este problema varios tipos de representações tem sido ensaiados. Discutiremos aqui apenas os mais comumente empregados.

4.1 - *Gráficos das funções*

O método mais evidente é o de desenhar gráficos separados dos fatores em Ψ: $R_{n\ell}(r)$ versus r e $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ versus θ e ϕ. Algumas funções radiais para o átomo de hidrogênio estão representadas na Fig. 5.3. É interessante notar que para os estados de tipo s, a função radial é máxima na origem: consequentemente a região de máxima densidade de probabilidade é a que se encontra em volta da origem. Este fato parece contraditório, já que sabemos que o elétron em geral, não tende a cair no núcleo! A explicação é simples: a probabilidade de encontrar o elétron numa determinada região do espaço de volume V é dada pelo produto da densidade de probabilidade nessa região e do

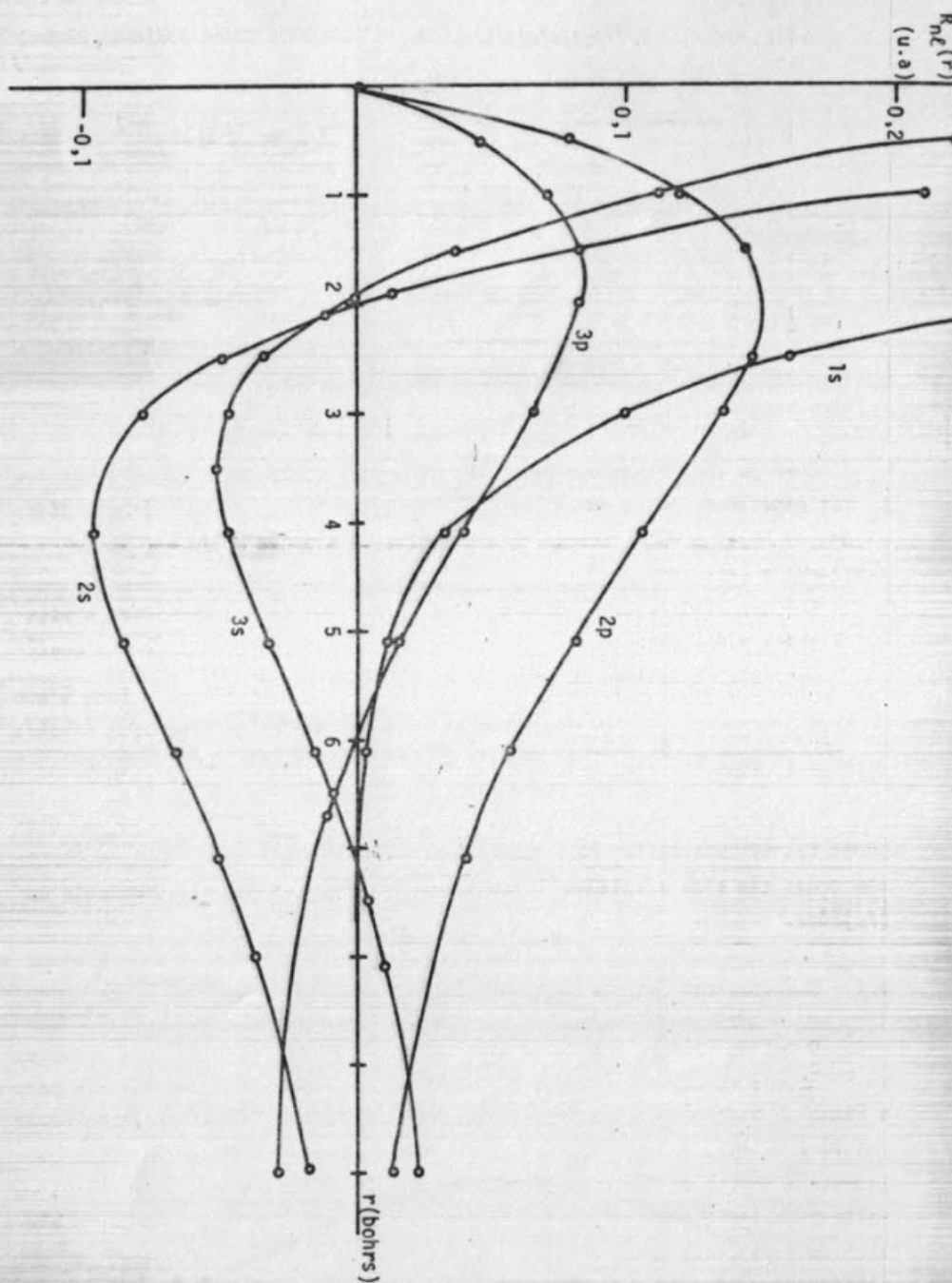



Fig. 5.3 - *Funções radiais do hidrogênio.*

volume V:

$$P(V) = \int_{\text{volume } V} \Psi^* \Psi \, d\tau$$

Mas, em coordenadas polares o elemento de volume é $d\tau = r^2 \operatorname{sen}\theta \, dr \, d\theta d\phi$, de maneira que para $r = 0$, $d\tau = 0$, e *a probabilidade* tende a zero na origem apesar da *densidade de probabilidade* ser máxima.

Para evitar a aparente contradição anterior, é costume representar, em vez do quadrado da função radial, *a função de distribuição radial* definida da seguinte maneira:

$$P(r) = 4\pi r^2 R^2(r) \tag{5.14}$$

A quantidade $P(r)dr$ representa a probabilidade de encontrar o elétron numa casca esférica de espessura dr a uma distância r do núcleo (o volume da casca esférica é $V = 4\pi r^2 dr$). As funções de distribuição radiais para os primeiros níveis do átomo de hidrogênio estão representadas na Fig. 5.4. A curva $P(r)$ para o estado 1s apresenta um máximo a uma certa distância $r_{máx}$ do núcleo; este é o *valor mais provável* de r para o elétron do átomo de hidrogênio. Para calculá-lo basta fazer a derivada de $P(r)$ com respeito a r:

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{d}{dr}\left[4\pi r^2 \left(\frac{1}{\sqrt{\pi}} e^{-r}\right)^2\right]$$

$$= \frac{d}{dr}\left[4r^2 e^{-2r}\right] = (8r - 8r^2)e^{-2r}$$

Nos máximos e mínimos;

$$8r(1-r)e^{-2r} = 0$$

As raízes $r = 0$ e $r = \infty$ correspondem aos mínimos; a raiz $r = 1$ corresponde ao máximo. Assim:

$$r_{máx} = 1 \text{ bohr} = a_0 \quad .$$

e o valor mais provável de r para o elétron do átomo de hidrogênio no seu estado fundamental é justamente o raio de Bohr. É importante notar aqui que o valor de $r_{máx}$ difere do valor médio de r, $< r >$, que é de 1,5 bohr e que

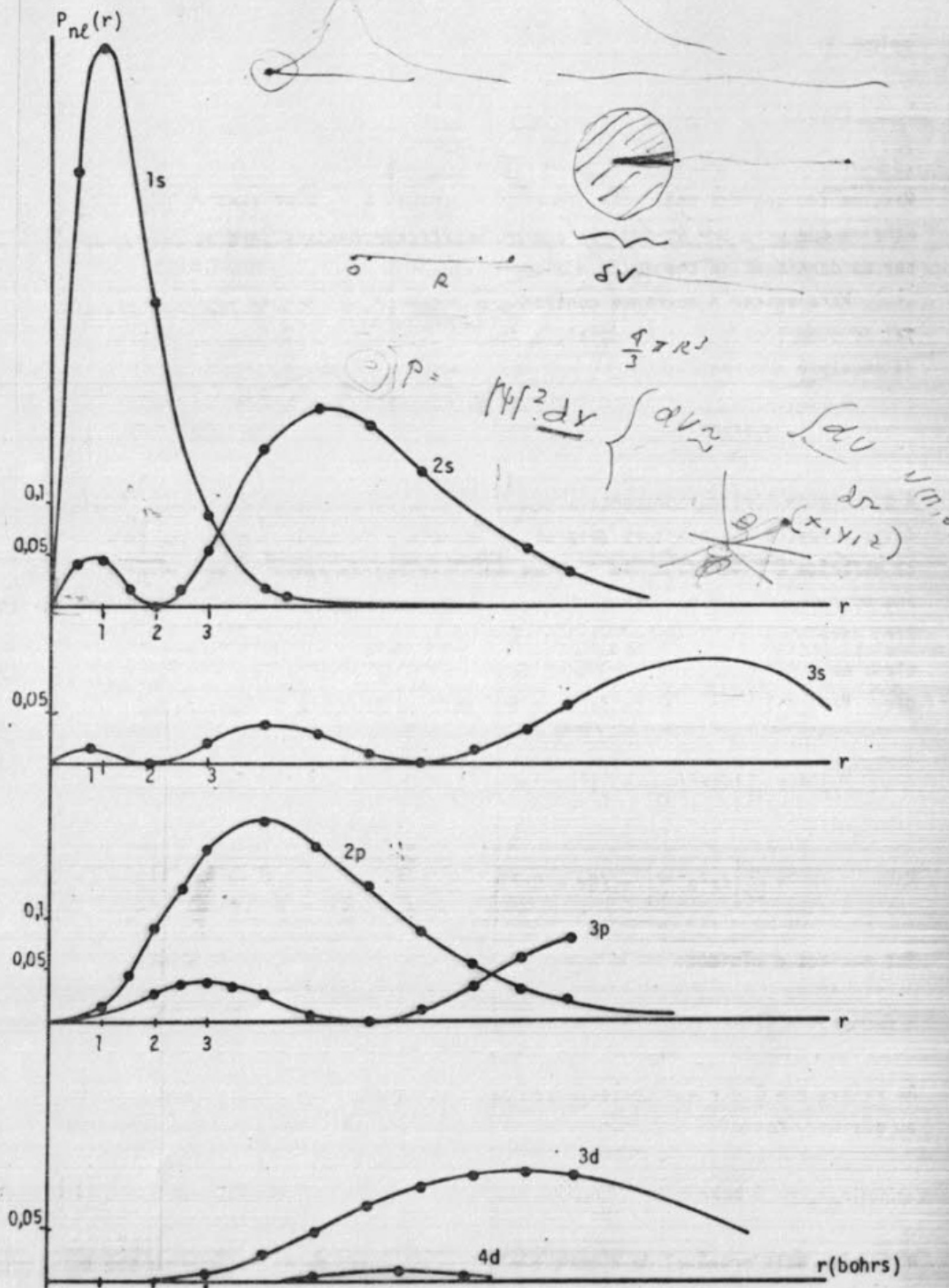



Fig. 5.4 - *Funções de distribuição radial do átomo de hidrogênio.*

ambos diferem do *raio atômico*, definido como aquele tal que uma certa porcentagem elevada (por exemplo 90%) da probabilidade total dos valores de r é menor que ele:

$$\int_0^{2\pi}\int_0^{\pi}\int_0^{r_{0,9}} \Psi^*\Psi \ r^2 \text{sen}\theta d\phi d\theta dr = 0,9$$

Para o hidrogênio no nível fundamental, $r_{0,9}$ = 2,6 bohr.

Observamos na Fig. 5.4 que, para cada tipo de função angular se repete o mesmo padrão:

(1) a primeira função de um dado tipo angular (1s,2p,3d,...) tende a zero na origem e no infinito; a segunda (2s,3p,4d,...) tem um nó intermediário entre o zero e o infinito; a terceira (3s,4p,5d,...) tem dois nós, etc.

(2) o máximo absoluto é sempre o último, ou seja o que corresponde ao maior valor de r.

(3) o primeiro máximo se desloca na direção de r menor à medida que aumenta o número quântico n.

As funções angulares $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ são as autofunções do rotor rígido,e sua representação em diagramas polares já foi discutida no capítulo anterior. É importante esclarecer dois pontos que frequentemente originam interpretações erradas no que diz respeito à forma e aos sinais dos diagramas. Em primeiro lugar, as superfícies representam apenas a dependência angular dos orbitais, e não devem ser confundidas com a probabilidade do elétron ocupar uma certa região do espaço. Em segundo lugar, o sinal dos lóbulos nada tem a ver com o sinal das cargas nas diferentes regiões do espaço:eles se referem ao sinal da função $Y(\theta,\phi)$ para os correspondentes valores de θ e de ϕ. As cargas são sempre negativas já que estamos justamente analisando a distribuição eletrônica.

4.2 - *Nuvens de carga*

Neste outro tipo de representação, a parte radial é superposta ao gráfico polar de $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ indicando-se um valor grande de $R_{n\ell}(r)$ com uma densidade grande de pontos. A Fig. 5.5 mostra as representações simbolicas de nuvens de carga para algumas funções do átomo de hidrogênio. As superfícies do contorno são interpretadas como sendo tais que o volume compreendido dentro delas corresponde a uma certa percentagem (por exemplo, 90%) de probabilidade do elétron se encontrar nessa região.

4.3 - *Linhas de igual densidade eletrônica* [1]

De todos os esquemas bidimensionais desenvolvidos para representar fun

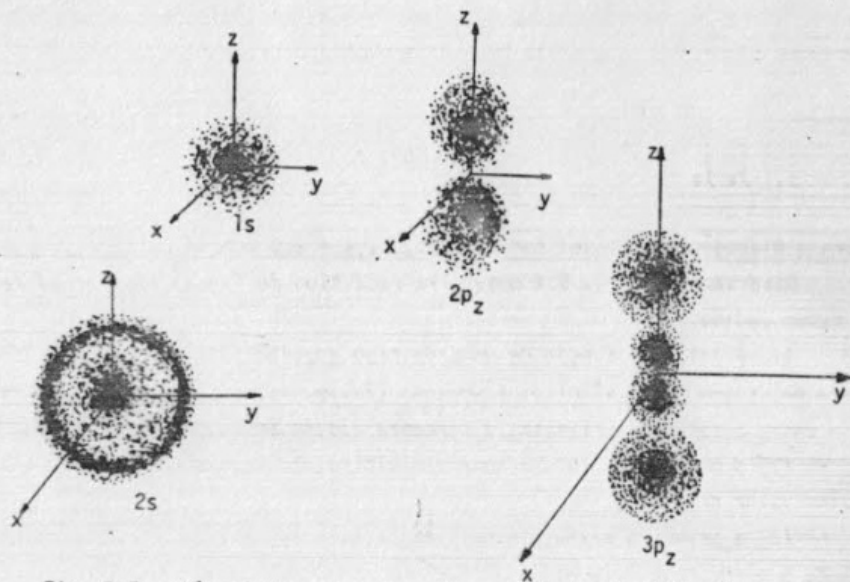



Fig. 5.5 - *Núvens de carga para alguns estados do hidrogênio.*

ções de onda atômicas, as linhas de $|\Psi|$ constante ou de densidade de probabilidade constante (isto é, $\Psi^*\Psi$ = constante) são as que oferecem a melhor combinação entre significação quantitativa e claridade gráfica. Sem dúvida, são familiares os mapas de contorno geográfico, que mostram linhas de altitude constante. De maneira análoga, traçamos linhas no plano onde, em cada uma, o valor de $|\Psi|^2$ é constante. Naturalmente, se $|\Psi|^2$ é constante numa dada linha, $|\Psi|$ também é constante nesta mesma linha e as linhas de contorno para $|\Psi|^2$ e para $|\Psi|$ são idênticas.

A função de onda correspondente a um orbital de tipo s depende somente de r, de modo que as linhas $|\Psi|$ = cste são círculos concentricos centrados na origem. Os orbitais de $\ell > 1$, são em geral, funções das três variáveis r,θ e ϕ, e é necessário fixar uma delas. Consideremos por exemplo a função $2p_y$:

$$\Psi_{2p_y}(r,\theta,\phi) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\ Z^{5/2} r\ e^{-\frac{Zr}{2}} \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$$

Utilizando as relações:

$$y = r \operatorname{sen}\theta \operatorname{sen}\phi$$

e

$$r^2 = x^2+y^2+z^2$$

temos:

$$|\Psi| = \left(\frac{Z}{2}\right)^{5/2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} |y| e^{-\frac{Z}{2}\sqrt{x^2+y^2+z^2}}$$

Escolhendo x = 0 e colocando z em evidência, obtemos a equação para a secção transversal no plano yz dos contornos de $2p_y$:

$$z = \pm \left[\frac{4}{Z^2} \ell n^2 \frac{(\frac{Z}{2})^{5/2}|y|}{\sqrt{\pi}\ \ |\Psi|} - y^2\right]^{1/2} \tag{5.15}$$

Para determinados valores de $|\Psi|$ a eq. 5.15 fornece as correspondentes linhas de contorno as quais estão representadas na Fig. 5.6.

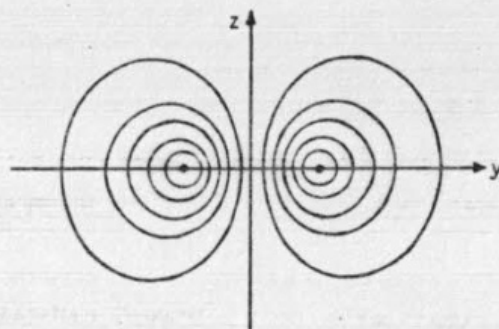



Fig. 5.6 - *Linhas de densidade eletrônica constante para a função* $2p_y$.

Numerosos programas de computador tem sido escritos para a representação de linhas de densidade eletrônica constante tanto para átomos quanto para moléculas.

4.4 - *Diagramas em projeção isométrica* [2,3,4]

Neste método, três eixos x,y e z são traçados de modo a formarem 120° uns com os outros. A magnitude da função Ψ se representa ao longo do eixo z (Fig.5.7a). A Fig. 5.7b mostra a variação da função $2p_x$ no plano xy (z=0). Os traços correspondem a linhas de y = cste ã intervalos regulares na direção x, e linhas de x = cste, com o mesmo intervalo, na direção y. Estes diagramas são obtidos por meio de computadores. A vantagem deste tipo de projeção é que não há distorção. A magnitude da função em qualquer ponto do plano xy pode ser determinada localizando o ponto na projeção do plano e medindo a distância vertical ao traço que lhe corresponde.

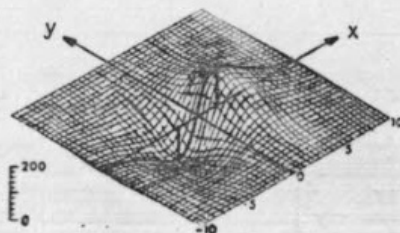



Fig. 5.7 - *Representação do orbital $2p_x$ em projeção isometrica.*

5 - *O ESPECTRO DOS ÁTOMOS HIDROGENÓIDES: Regras de Seleção* [5,6]

5.1 - *Origem das Transições*

Quando radiação eletromagnética incide sobre um sistema atômico ou molecular, ela pode interagir com o sistema de diversas maneiras. As interações com o campo magnético $\vec{B}$ da luz são estudadas por ressonância magnética. Estudaremos aqui as interações com o campo elétrico da radiação. Em certos casos, $\vec{E}$ pode perturbar a energia potencial do sistema e provocar a mudança de estado deste; em particular, um campo elétrico pode atuar sobre um dipolo elétrico de momento $\vec{\mu}$ produzindo uma mudança na energia do sistema:

$$\Delta E = - \vec{\mu}.\vec{E} \tag{5.16}$$

No Cap. I vimos que o campo elétrico da radiação oscila, num determinado ponto com uma frequência ν; para luz polarizada no eixo x, o campo elétrico $\vec{E}$ é

$$E_x = E_x^0 \cos 2\pi\nu t \tag{5.17}$$

Um átomo ou uma molécula, é um conjunto de cargas, e seu momento dipolar instantâneo é:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \tag{5.18}$$

A energia de interação, eq. 5.16 é:

$$\Delta E = - \mu_x E_x - \mu_y E_y - \mu_z E_z$$

e se as componentes E_y e E_z do campo são nulas,

$$\Delta E = - \sum_i q_i x_i E \tag{5.19}$$

Para átomos hidrogenóides o núcleo está na origem de coordenadas e só há uma carga q_i = -e a considerar. Assim:

$$\Delta E = + exE_x = eE_x^0 x \cos(2\pi\nu t) \text{ ergs} \tag{5.20}$$

5.2 - *Modelo quântico*

O Hamiltoniano de um átomo hidrogenóide sobre o qual incide luz polarizada no eixo x é:

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(r,\theta,\phi) - \frac{Ze^2}{r} + e\, E_x^0\, r \operatorname{sen}\theta\cos\phi\cos 2\pi\nu t \tag{5.21}$$

onde o terceiro têrmo é o operador correspondente a ΔE da eq. 5.20, em coordenadas polares. Este Hamiltoniano depende do tempo explicitamente de maneira que, de acordo com o Postulado IV, é necessário utilizar a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$\hat{H}\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}$$

cujas soluções $\Psi(r,\theta,\phi,t)$ dependem explicitamente do tempo.

Fazendo a suposição de que o termo ex E_x do Hamiltoniano é relativamente pequeno, seu efeito pode ser considerado como uma *perturbação* a um sistema estacionário caracterizado pelo Hamiltoniano

$$\hat{H}^0 = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(r,\theta,\phi) - \frac{Ze^2}{r}$$

e pelas autofunções Ψ_n^0. Isto é, o Hamiltoniano $\hat{H}$ da eq. 5.21 pode ser considerado como formado por duas contribuições:

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

onde $\hat{H}^0$ não depende do tempo, e

$$\hat{H}' = ex\, E_x^0 \cos 2\pi\nu t \tag{5.22}$$

é uma perturbação dependente do tempo cujo efeito é de causar transições entre *estados estacionários* Ψ_n^0. O modelo que acabamos de descrever é o da teoria de perturbações dependentes do tempo [6]. Utilizando-a é possível demonstrar que a intensidade I de uma linha espectral é proporcional ao quadrado de uma integral que relaciona os estados inicial e final *estacionários* da transição:

$$\int \Psi_{final}^{0*} \hat{H}'\, \Psi_{inicial}^{0}\, d\tau \tag{5.23}$$

onde o elemento de volume $d\tau$ é espacial e não contém dt. Substituindo $\hat{H}'$ pela expressão da eq. 5.22 e tirando fora da integral as constantes e a função do tempo, chega-se ao resultado de que a intensidade I depende do valor da integral

$$\int \Psi_{final}^{0*}(r,\theta,\phi)(r\, \mathrm{sen}\theta\cos\phi)\Psi_{inicial}^{0}(r,\theta,\phi)r^2 \mathrm{sen}\theta dr\, d\theta d\phi \tag{5.24}$$

onde a variável x foi substituida pelo seu valor em coordenadas polares. Para luz polarizada segundo os eixos y ou z a intensidade das linhas depende em forma análoga, de

$$\int \Psi_{final}^{0*}\, y\, \Psi_{inicial}^{0}\, d\tau \tag{5.25}$$

ou

$$\int \Psi_{final}^{0*}\, z\, \Psi_{inicial}^{0}\, d\tau$$

respectivamente. E para luz não polarizada depende da soma dos quadrados das três integrais acima.

5.3 - *Regras de Seleção*

Para átomos e íons com um só elétron, as integrais podem ser imediatamente calculadas utilizando as autofunções deduzidas anteriormente. O resultado é zero para muitas transições, o que significa que essas transições são proibidas (para interação com o dipolo elétrico da radiação; porém podem ser permitidas para outros tipos de interações). Em forma geral pode-se demonstrar que as integrais são diferentes de zero somente quando os números quânticos n, ℓ e m que caracterizam as funções inicial e final diferem da maneira

seguinte:

$$\Delta\ell = \pm 1$$
$$\Delta m = 0, \pm 1 \qquad (5.26)$$
$$\Delta n = \text{sem restrições}$$

A demonstração é simples: substituindo as funções nas integrais das eqs. 5.24 e 5.25 pelas autofunções dos átomos hidrogenóides:

$$\begin{Bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{Bmatrix} = \text{cste} \cdot \iiint R^*_{n\ell}(r)\Theta^*_{\ell m}(\theta)\Phi^*_m(\phi) \begin{Bmatrix} r\ \text{sen}\theta\cos\phi \\ r\ \text{sen}\theta\text{sen}\phi \\ r\cos\theta \end{Bmatrix}$$

$$R_{n'\ell'}(r)\Theta_{\ell'm'}(\theta)\Phi_{m'}(\theta)r^2\ \text{sen}\theta dr d\theta d\phi$$

e separando as integrais em r, θ e ϕ, procuramos encontrar as condições sobre os números quânticos $n, \ell, m, n', \ell', m'$ para que as integrais sejam diferentes de zero:

$$\begin{Bmatrix} I_x \\ I_y \\ I_z \end{Bmatrix} = \text{cste} \cdot \int_0^\infty R^*_{n\ell}(r)R_{n'\ell'}(r)r^3 dr \int_0^\pi \Theta^*_{\ell m}(\theta) \begin{Bmatrix} \text{sen}\theta \\ \text{sen}\theta \\ \cos\theta \end{Bmatrix} \Theta_{\ell'm'}(\theta)\text{sen}\theta d\theta$$

$$\int_0^{2\pi} \Phi^*_m(\phi) \begin{Bmatrix} \cos\phi \\ \text{sen}\phi \\ 1 \end{Bmatrix} \Phi_{m'}(\phi)d\phi \qquad (5.27)$$

A integral em r é, em geral, diferente de zero. Para analisar as integrais em θ, convém lembrar que as funções $\Theta_{\ell m}(\theta)$ são iguais a uma constante vezes um polinômio associado de Legendre $P_{\ell m}(\cos\theta)$, e que estes polinômios obedecem a relação (Apêndice 7):

$$(2\ell+1)\cos\theta P_{\ell m}(\cos\theta) = (\ell-m+1)P_{\ell+1,m}(\cos\theta) + (\ell+m)P_{\ell-1,m}(\cos\theta)$$

Consideremos por exemplo a integral em θ correspondente a componente I_z; substituindo $\Theta_{\ell'm'}(\theta)$ pela sua expressão, e introduzindo a relação de recorrência anterior temos:

$$\int_0^\pi \Theta^*_{\ell m}(\theta)\cos\theta\ \Theta_{\ell'm'}(\theta)\text{sen}\theta d\theta = A\int_0^\pi P_{\ell m}(\cos\theta)P_{\ell'+1,m'}(\cos\theta)\text{sen}\theta d\theta$$

$$+ B\int_0^\pi P_{\ell,m}(\cos\theta)P_{\ell'-1,m'}(\cos\theta)\text{sen}\theta d\theta$$

onde A e B são constantes. Das relações de ortonormalidade dos polinômios associados de Legendre vemos que as integrais acima são zero se ℓ é *diferente* de $(\ell'+1)$ ou de $(\ell'-1)$, e se m é *diferente* de m'. Assim, para que a parte em θ da integral I_z seja diferente de zero deve ser:

$$\Delta\ell = \ell'-\ell = \pm 1$$

e

$$\Delta m = m'-m = 0$$

Analisando da mesma maneira as outras integrais da eq. 5.27 e juntando todas as condições resultantes, acham-se as regras de seleção (5.26).

5.4 - *O espectro dos átomos hidrogenóides*

Para os átomos hidrogenóides a energia só depende do número quântico n e portanto todas as transições são permitidas. No espectro de absorção, à temperatura ambiente, porém, só aparecem as transições entre o nível fundamental e algum nível excitado, e não aquelas entre dois níveis excitados (ver Cap. III, Sec. 4). Assim, a intensidade de uma linha espectral depende, não só das autofunções $\Psi_{inicial}$ e Ψ_{final} do sistema, mas também da temperatura e da distribuição das moléculas entre os diversos estados a essa temperatura.

REFERÊNCIAS

1 - A.C. Wahl and U. Blukis, J. Chem. Educ. 45, 787 (1968); *Atoms to Molecules* (McGraw-Hill, New York, 1968).

2 - W.T. Bordass e J.W. Linnett, J. Chem. Educ. 47, 672 (1970).

3 - A. Streitweiser e P.H. Owens, *Orbital and Electron Density Diagrams* (Mac Millan, New York, 1973).

4 - Alguns dos programas de computador mais sofisticados existentes, para produzir perspectivas de superfícies, simples ou múltiplas, definidas em qualquer um de varios sistemas de coordenadas (cartesianas, polares, elipticas, triangulares, etc...) são os de H.V. McIntosh, DEMI3 e PLOT, Departamento de Computación, Instituto Nacional de Energia Nuclear, México, 1974.

5 - G.H.Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1962).

6 - I.N. Levine, *Quantum Chemistry* (vol. II) (Allyn and Bacon, Boston, 1970).

7 - Ver, por exemplo, M.Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Benjamin, New York, 1969).

EXERCÍCIOS

1 - a) Defina o conceito de orbital atômico.

b) Represente as funções radiais $R_{n\ell}(r)$ para os estados 2p,3p,3d e 4f do átomo de hidrogênio.

c) Represente as funções angulares (em diagramas polares) para os orbitais 2s, $2p_x$ e $3d_{x^2-y^2}$.

2 - Discuta o conceito de "nuvens de carga".

3 - Represente as curvas de densidade de carga 0,1 e 0,2 para o estado 1s do átomo de hidrogênio.

4 - Quantos nós têm as funções hidrogênicas? E as partes radiais? Discuta o significado dos nós numa função de onda.

5 - Qual a degenerescência do nível de energia correspondente a $n=4$ e $\ell=3$? Qual o máximo valor de m?

6 - Calcule o valor mais provável de r para um elétron em um orbital 1s do íon He^+.

7 - Qual é a probabilidade de um elétron, em um orbital 1s, estar na região exterior à primeira órbita de Bohr?

8 - Demonstre que os orbitais d_{+1} e d_{xz} não são ortogonais.

9 - Represente a função de distribuição radial para o estado 3s do hidrogênio:

$$\Psi_{3s} = \frac{1}{8T} \cdot \frac{1}{\sqrt{3\pi}} (27-18r+2r^2)\, e^{-\frac{r}{3}}$$

Explique porque, apesar de que o elétron não pode estar no núcleo, Ψ_{3s} é máxima em $r=0$.

10 - As autofunções para átomos hidrogenóides correspondentes aos números quânticos (2,1,1) e (2,1,-1) são as seguintes:

$$\Psi_{2,1,1} = N.r\, e^{\frac{-Zr}{2}} \operatorname{sen}\theta\, e^{i\phi}$$

e

$$\Psi_{2,1,-1} = N.r\, e^{\frac{-Zr}{2}} \operatorname{sen}\theta\, e^{-i\phi}$$

Considere as autofunções para átomos hidrogenóides correspondentes aos números quânticos (2,1,1) e (2,1,-1). Estas funções são imaginárias. Combine-as de maneira de obter duas funções reais. Indique os nomes

comumente dados à estas funções.

11 - Mostre que para o átomo de hidrogênio, a transição 1s→2s não é permit da. Mostre que a 1s→3p o é.

12 - Desenhe um diagrama de níveis de energia com os diferentes valores m, para os estados 1s,2s,3s,2p,3p,3d. Indique todas as transições pe mitidas.

CAPÍTULO VI - MOMENTO ANGULAR

A teoria do momento angular em mecânica quântica é de grande importância tanto pelo número como pela variedade das suas consequências: da espectroscopia rotacional, cuja origem se encontra no momento angular das moléculas, consegue-se informação sobre dimensões e fórmulas de moléculas; das espectroscopias de ressonância magnética nuclear e de ressonância paramagnética eletrônica, baseadas na existência do momento angular de spin de elétrons e núcleos, consegue-se informação sobre estrutura e configuração de moléculas; o momento angular orbital dos elétrons nos átomos define a forma dos orbitais atômicos, os quais, por sua vez, determinam a orientação das ligações e a estereoquímica das moléculas.

De particular importância é o momento angular de um sistema quando ele é uma *constante de movimento*, ou seja, quando ele se conserva, porque neste caso serve para classificar os níveis de energia do sistema.

Neste capítulo estudaremos os diversos momentos angulares de átomos hidrogenoides e os seus efeitos sobre os espectros destes átomos.

1 - DEFINIÇÃO CLÁSSICA DO MOMENTO ANGULAR

Em mecânica clássica o momento angular de um corpo pontual com relação a um ponto origem das coordenadas é, por definição, o produto vetorial do vetor posição $\vec{r}$ com o momento $\vec{p}$:

$$\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p} \tag{6.1}$$

O momento angular é um vetor $\vec{L}$ com origem no centro da órbita, perpendicular ao plano da órbita e na direção indicada pela regra da mão direita (Fig.6.1) Suas componentes são:

$$\begin{aligned} L_x &= yp_z - zp_y \\ L_y &= zp_x - xp_z \\ L_z &= xp_y - yp_x \end{aligned} \tag{6.2}$$

e seu módulo é $|L| = \sqrt{L_x^2+L_y^2+L_z^2}$. As unidades de momento angular são:

$$\text{cm} \times \text{g}\ \frac{\text{cm}}{\text{seg}} = \text{erg.seg}$$

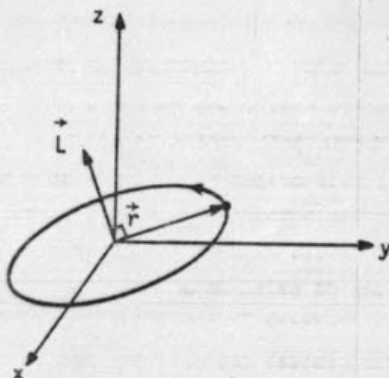



Fig. 6.1 - *Momento angular clássico de um corpo que percorre uma órbita planar de raio r.*

2 - OPERADORES DE MOMENTO ANGULAR: PROPRIEDADES |1,2,3|

Em mecânica quântica os operadores de momento angular orbital são obtidos a partir das expressões clássicas aplicando as regras do Postulado II (exercício 10, Cap. III) e são

$$\hat{L}_x = -i\hbar\left(y\frac{\partial}{\partial z} - z\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$\hat{L}_y = -i\hbar\left(z\frac{\partial}{\partial x} - x\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right) \qquad (6.3)$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}\cdot\hat{L} = \hat{L}_x^2+\hat{L}_y^2+\hat{L}_z^2$$

(Em unidades atômicas, a constante $\hbar$ é igual a 1).

Para poder aplicar estes operadores sobre funções do tipo $\Psi(r,\theta,\phi)$ é necessário transformá-los para coordenadas polares. Utilizando as relações:

$$r^2 = x^2+y^2+z^2$$

$$\cos\theta = \frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}$$

$$\tan\phi = \frac{y}{x}$$

e lembrando que, como x,y e z são funções de r,θ,φ, as derivadas são:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x}\cdot\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial\theta}{\partial x}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\partial\phi}{\partial x}\cdot\frac{\partial}{\partial\phi}$$

e expressões análogas para $\frac{\partial}{\partial y}$ e $\frac{\partial}{\partial z}$, obtém-se

$$\hat{L}_x = + i\hbar(\text{sen}\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \cot\theta\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi})$$

$$\hat{L}_y = - i\hbar(\cos\phi\,\frac{\partial}{\partial\theta} - \cot\theta\,\text{sen}\phi\,\frac{\partial}{\partial\phi})$$

$$\hat{L}_z = - i\hbar\,\frac{\partial}{\partial\phi} \tag{6.4}$$

$$\hat{L}^2 = - \hbar^2(\frac{1}{\text{sen}\theta}\cdot\frac{\partial}{\partial\theta}\,\text{sen}\theta\,\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta}\,\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

A dedução é muito parecida com a da transformação do operador Laplaciano de coordenadas cartesianas para coordenadas polares, que é feita em detalhes no Apêndice 5

É importante notar que só se utiliza o operador $\hat{L}^2$ ou as componentes $\hat{L}_x,\hat{L}_y,\hat{L}_z$ do momento angular, mas nunca o operador $\hat{L}$ diretamente porque este é um operador associado a um vetor $\vec{L}$ e não a um escalar.

A condição para que um operador $\hat{O}$ represente uma constante de movimento de um sistema no sentido quântico é que obedeça a relação:

$$\hat{O}\,\hat{H} = \hat{H}\,\hat{O} \tag{6.5}$$

onde $\hat{H}$ é o Hamiltoniano total do sistema; ou seja, que o comutador de $\hat{O}$ e $\hat{H}$

$$[\hat{O},\hat{H}] \equiv \hat{O}\,\hat{H} - \hat{H}\,\hat{O} \tag{6.6}$$

seja zero. Com efeito, é possível demonstrar que quando dois operadores comutam, existe um *conjunto* de funções que são autofunções dos dois operadores simultaneamente: desta maneira, se a função Ψ caracteriza o estado de um sistema com energia E, isto é,

$$\hat{H}\,\Psi = E\,\Psi$$

e se um operador $\hat{O}$ comuta com $\hat{H}$, então a mesma função Ψ satisfaz

$$\hat{O}\,\Psi = o\,\Psi$$

ou seja, que para o estado Ψ, a propriedade caracterizada pelo operador $\hat{O}$ se mantém constante, portanto é uma constante de movimento. A demonstração é a seguinte:

$$\hat{O}(\hat{H}\Psi) = \hat{O}(E\Psi)$$

Permutando $\hat{O}$ e $\hat{H}$:

$$\hat{H}(\hat{O}\Psi) = E(\hat{O}\Psi)$$

Então $(\hat{O}\Psi)$ é uma autofunção de $\hat{H}$ correspondente ao mesmo autovalor E que Ψ: isto é possível (para estados não degenerados) só se $\hat{O}\Psi$ difere de Ψ por uma constante; assim:

$$\hat{O}\Psi = o\Psi$$

(Em casos em que Ψ é degenerada, é sempre possível construir uma combinação linear das autofunções correspondentes ao mesmo E tal que seja autofunção de $\hat{O}$).

As regras de comutação entre os operadores do momento angular e das suas componentes podem ser deduzidas fácilmente utilizando as expressões em coordenadas cartesianas. São:

$$\begin{aligned} [\hat{L}_x,\hat{L}_y] &= i\hbar\,\hat{L}_z \\ [\hat{L}_y,\hat{L}_z] &= i\hbar\,\hat{L}_x \\ [\hat{L}_z,\hat{L}_x] &= i\hbar\,\hat{L}_y \\ [\hat{L}^2,\hat{L}_x] &= [\hat{L}^2,\hat{L}_y] = [\hat{L}^2,\hat{L}_z] = 0 \end{aligned} \qquad (6.7)$$

ou seja, que $\hat{L}^2$ comuta com qualquer uma das suas componentes, mas elas não comutam entre si.

As propriedades de comutação entre os operadores do momento angular orbital e o Hamiltoniano dependem do sistema e devem ser determinadas para cada problema: frequentemente $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ comutam com $\hat{H}$ e nesses casos o módulo do momento angular e a componente sobre o eixo z do momento angular são constantes de movimento.

3 - AUTOFUNÇÕES E AUTOVALORES DO MOMENTO ANGULAR

Qual o momento angular de um elétron de um átomo hidrogenóide cuja função de onda é $\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)$? Se $\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)$ corresponde à um estado puro de momento angular, a função $\Psi_{n\ell m}$ é autofunção do operador $\hat{L}^2$:

$$\hat{L}^2\Psi_{n\ell m} = \text{constante } \Psi_{n\ell m}$$

Consideremos, por exemplo, a função Ψ_{210}:

$$\hat{L}^2\Psi_{210} = -\hbar^2\left(\frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\text{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{\text{sen}^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi^2}\right)\left[N.R_{21}(r)\cos\theta\right] =$$

$$= + N.R_{21}\,\hbar^2\left[\frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\text{sen}^2\theta\right] = 2\hbar^2 N.R_{21}\cos\theta = 2\hbar^2\Psi_{210}$$

Assim, o quadrado do momento angular de um elétron no estado Ψ_{210} de um átomo hidrogenóide é $2\hbar^2$ e o momento angular é $\hbar\sqrt{2}$. Analogamente, a projeção do momento angular no eixo z de um elétron no estado Ψ_{210} é obtida fazendo:

$$\hat{L}_z\Psi_{210} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}(N.R_{21}(r)\cos\theta) = 0$$

portanto a projeção do momento angular no eixo z é 0. Em geral, é possível demonstrar que as funções $\Psi_{n\ell m}$ dos átomos hidrogenóides obedecem as relações:

$$\hat{L}^2\Psi_{n\ell m} = \ell(\ell+1)\hbar^2\Psi_{n\ell m} \tag{6.8}$$

e

$$\hat{L}_z\Psi_{n\ell m} = m\hbar\Psi_{n\ell m} \tag{6.9}$$

As funções $\Psi_{n\ell m}$ são simultaneamente autofunções de $\hat{H},\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ com autovalores $-\frac{Z^2}{2n^2}\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$, $\ell(\ell+1)\hbar^2$ e $m\hbar$, respectivamente. Outra maneira de exprimi-lo é dizer que as funções $\Psi_{n\ell m}$ correspondem a estados puros de energia, momento angular e projeção de momento angular no eixo z. Outra maneira ainda, seria dizer que, mesmo fazendo um número grande de medições de energia, momento angular, e projeção do momento angular para um conjunto de átomos no estado $\Psi_{n\ell m}$, se obterão sempre os valores $-\frac{Z^2}{2n^2}\left(\frac{e^2}{a_0}\right)$, $\sqrt{\ell(\ell+1)}\hbar$ e $m\hbar$ respectivamente. A energia, o momento angular e a sua projeção são então, constantes de movimento; para demonstrar que os operadores $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ correspondem a proprieda-

dades que são constantes de movimento basta demonstrar que estes operadores comutam com o operador Hamiltoniano: faremos a demonstração para $\hat{L}_z$. Para um átomo hidrogenóide:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2 \operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}(\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right] - \frac{Ze^2}{r}$$

e

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\hat{H}\cdot\hat{L}_z = +\frac{i}{2\mu}\hbar^3\left\{\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{Ze^2}{r}\right]\frac{\partial}{\partial\phi} + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^3}{\partial\phi^3}\right\}$$

e

$$\hat{L}_z\cdot\hat{H} = \frac{i}{2\mu}\hbar^3\left\{\frac{\partial}{\partial\phi}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}(r^2\frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\operatorname{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{Ze^2}{r}\right] + \frac{1}{r^2\operatorname{sen}^2\theta}\frac{\partial^3}{\theta\phi^3}\right\}$$

Como $\frac{\partial}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial r}\frac{\partial}{\partial\phi}$ e $\frac{\partial}{\partial\phi}\frac{\partial}{\partial\theta} = \frac{\partial}{\partial\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$, as duas equações anteriores são iguais e

$$\left[\hat{H},\hat{L}_z\right] = \hat{H}\hat{L}_z - \hat{L}_z\hat{H} = 0$$

Devido a importância dos conceitos mencionados nesta secção, estes estão resumidos à continuação:

Se $[\hat{O},\hat{H}] = 0$, existe $\{\Psi\}$ tal que

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad e \quad \hat{O}\Psi = o\Psi$$

A constante o é uma constante de movimento. Ψ corresponde a um estado puro de $\hat{O}$. O resultado de qualquer medição da propriedade caracterizada por $\hat{O}$ para o sistema cuja função de onda é Ψ é o.

Das eqs. 6.8 e 6.9 vê-se que os números quânticos ℓ e m se encontram diretamente associados ao momento angular e a sua projeção, respectivamente.

É importante destacar que se Ψ não corresponde a um estado de um operador $\hat{O}$, será:

$$\hat{O}\Psi \neq \text{número}\ \Psi$$

É o caso, por exemplo, de $\hat{L}_x$ e $\hat{L}_y$ com as funções $\Psi_{n\ell m}$. As funções $\Psi_{n\ell m}$ não correspondem à estados puros com respeito as projeções no momento angular nos eixos x e y (exceto quando $\ell=0$). Um número grande de medições dá uma série de valores diferentes, cujo *valor médio* pode ser calculado através da fórmula:

$$< \hat{L}_x > = \frac{\int \Psi^*_{n\ell m} \hat{L}_x \Psi_{n\ell m} \, d\tau}{\int \Psi^*_{n\ell m} \Psi_{n\ell m} \, d\tau}$$

As funções $\Psi_{n\ell m}$ são autofunções dos operadores $\hat{L}^2$ e $\hat{L}_z$ mas, na realidade, a parte em r destas funções se comporta como uma constante em relação aos operadores acima: as verdadeiras autofunções de momento angular são os harmônicos esféricos $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$ introduzidos na Cap. IV (eq. 4.61), que são também as autofunções do rotor rígido; com efeito, o operador $\hat{L}^2$ para um elétron é dado pela eq. 6.4 que é idêntica, a menos de uma constante, à expressão para o Hamiltoniano do rotor rígido dada na eq. 4.56.

4 - *EFEITO DE UM CAMPO MAGNÉTICO* [4,5,6]

O dipolo magnético de uma espira que envolve a área A e na qual circula uma corrente de intensidade I é

$$\mu = IA$$

Por analogia, uma carga q que percorre uma orbita circular de raio r com velocidade linear v, tem classicamente, um momento dipolar magnético:

$$\mu = \frac{q}{ct(\text{de uma revolução})} \cdot \pi r^2 = \frac{q\pi r^2}{ct}$$

onde a constante c é introduzida para exprimir a intensidade da corrente no sistema gaussiano. Mas:

$$L = mvr = m(\frac{2\pi r}{t})r = \frac{2\pi m r^2}{t}$$

Assim:

$$\mu = \frac{q}{2mc} L = \gamma L$$

onde γ é o *fator magnetogírico*. Vetorialmente:

$$\vec{\mu}_{mag} = \gamma \vec{L}$$

Na presença de um campo magnético $\vec{B}$, o momento dipolar magnético associado à carga q interage com o campo produzindo uma modificação na energia da partícula (Fig. 6.2):

$$\Delta E = - \vec{\mu}_{mag} . \vec{B}$$

$$= - \gamma \vec{L} . \vec{B}$$

$$= - \gamma \left[L_x B_x + L_y B_y + L_z B_z \right]$$

Fig. 6.2 - *Dipolo magnético de uma carga que percorre uma órbita circular num campo magnético.*

Escolhendo arbitrariamente a direção do campo como sendo a direção z, as componentes B_x e B_y são nulas e

$$\Delta E_{mag} = -\gamma \; L_z B_z$$

A dedução anterior é inteiramente clássica. Em mecânica quântica a interação ΔE_{mag} deve ser escrita em forma de um operador:

$$\Delta \hat{E}_{mag} = -\gamma \; B_z \hat{L}_z$$

e a interação pode ser calculada, *em primeira aproximação*, como o valor médio deste operador ($< \Delta\hat{E}_{mag} >$ é a correção de primeira ordem na teoria de

perturbações para o operador $\Delta\hat{E}_{mag}$; ver Apêndice 10). Para um elétron num estado caracterizado por uma autofunção $\Psi_{n\ell m}$ normalizada:

$$\hat{L}_z\Psi_{n\ell m} = m\hbar\,\Psi_{n\ell m}$$

e, como γ é negativo:

$$< \Delta\hat{E}_{mag} > = \gamma B_z\int\Psi^*_{n\ell m}(\hat{L}_z\Psi_{n\ell m})d\tau = m\hbar\gamma B_z$$

Para o elétron o produto $\gamma\hbar$ é o *magneton de Bohr:*

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc} = 9.2732 \times 10^{-21}\text{erg gauss}^{-1}$$

ou, em unidades atômicas,

$$\mu_B = 2{,}1272 \times 10^{-11} \text{ hartrees gauss}^{-1}.$$

Finalmente:

$$< \Delta\hat{E}_{mag} > = \mu_B B_z m \qquad (6.11)$$

Esta equação têm uma implicação peculiar: é como se o dipolo magnético só pudesse estar orientado de maneira a que sua projeção no eixo z tivesse determinados valores. No caso, por exemplo, do elétron do átomo estar num nível p, o momento angular seria $\sqrt{2}\,\hbar$ mas o vetor $\vec{L}$ só poderia estar orientado de maneira que a sua projeção sobre o eixo z fosse $-\hbar$, 0, ou $\hbar$, ou seja, que o ângulo θ (Fig. 6.2) fôsse de 135°, 90° ou 45°. Analogamente, para um nível d, o momento angular seria $\sqrt{6}\,\hbar$ e as projeções $-2\hbar$, $-\hbar$, 0, $\hbar$ e $2\hbar$. Este fenômeno puramente quântico se denomina *quantificação espacial* e está ilustrado na Fig. 6.3.

É interessante notar que em nenhum dos casos o vetor momento angular pode estar na direção do eixo z: se assim fosse, o movimento eletrônico se realizaria num plano perpendicular à z o qual violaria o princípio de incerteza. A quantificação espacial não deve portanto ser interpretada classicamente: é uma consequência do modelo usado ao se querer aplicar os conceitos clássicos de órbita, momento angular, etc., às partículas elementares. A existência do fenômeno pode porém ser facilmente demonstrada experimentalmente, pois um campo magnético provoca o desdobramento de níveis de acordo com o valor de m (eq. 6.11). Por exemplo, para um átomo de hidrogênio no nível 2p, $E_2 = -\frac{1}{8}$ hartrees, os níveis de energia em um campo magnético

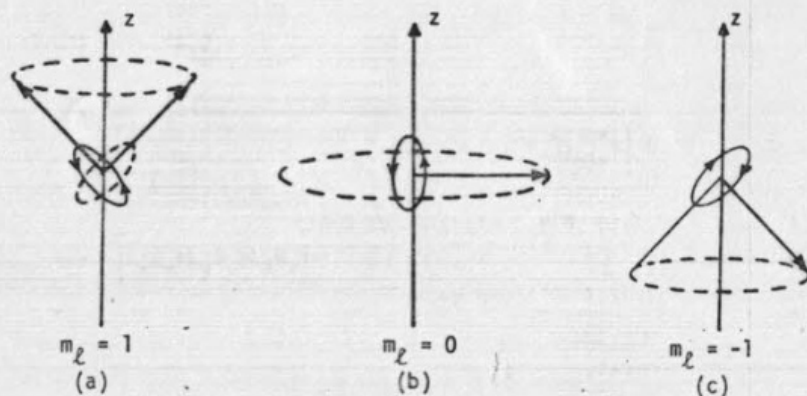



Fig. 6.3 - *Quantificação espacial do momento angular.*

de intensidade B são, em hartrees:

$$E(2p^0) = -\frac{1}{8}$$

$$E(2p^1) = -\frac{1}{8} + \mu_B B$$

$$E(2p^{-1}) = -\frac{1}{8} - \mu_B B$$

enquanto que para o nível 1s não há modificação:

$$E(1s) = -\frac{1}{2}$$

Como as regras de seleção são $\Delta\ell = \pm 1$, a linha única correspondente a transição 1s → 2p se desdobra em três na presença de um campo magnético (na realidade deve ainda ser considerado o efeito do spin; este será introduzido na secção seguinte). O diagrama de níveis e o espectro esperado para a transição 1s → 2p do hidrogênio estão representados na Fig. 6.4.

5 - *EVIDÊNCIA EM FAVOR DO SPIN ELETRÔNICO* [6,7]

Quando as linhas do triplete 1s → 2p do átomo de hidrogênio em um campo magnético (Fig. 6.4) são analisadas com aparelho de alta resolução, observa-se que elas se encontram ainda subdivididas. Isto indica que a expressão

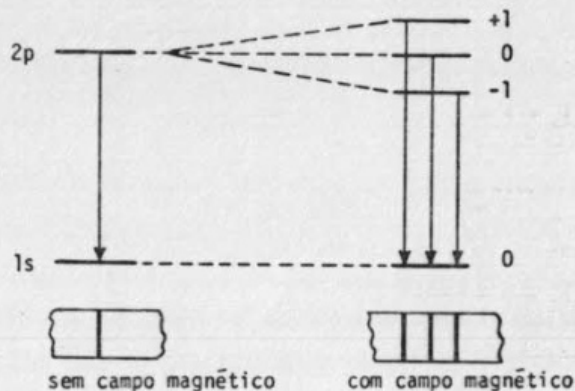



Fig. 6.4 - *Transições 1s → 2p no átomo de hidrogênio.*

para o desdobramento dos níveis de energia está incompleta. Observações de análogas irregularidades nos espectros de átomos multieletrônicos (o doblete D do sódio, por exemplo), sugeriram a Goudsmit e Uhlenbeck que o elétron possui um momento magnético intrínseco independente do seu movimento orbital.

Em 1921, Stern e Gerlach se propuseram medir o momento magnético de átomos. O aparelho que utilizaram é o seguinte (Fig. 6.5): um feixe de átomos de Ag, obtido por evaporação em um forno atravessa o espaço evacuado entre os polos de um eletroimã, sendo na saída depositado sobre uma lâmina de vidro. O campo magnético no eixo z faz com que os átomos ganhem uma energia

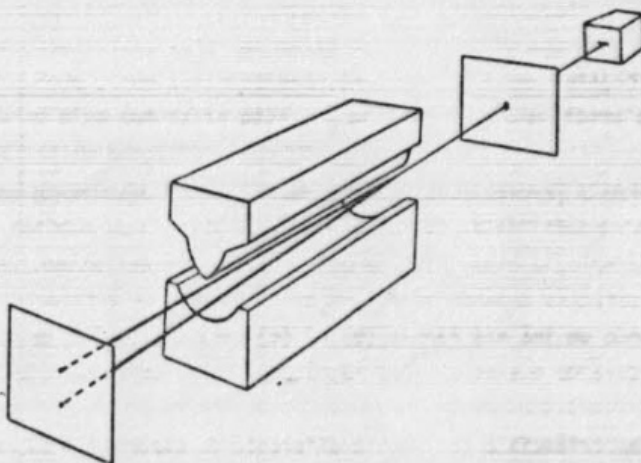



Fig. 6.5 - *Esquema do aparelho de Stern e Gerlach.*

potencial adicional

$$\Delta E_{mag} = - (\mu_{mag})_z B$$

onde $(\mu_{mag})_z$ é a componente do momento magnético na direção z. A força que atua sobre o átomo na direção z é:

$$F_{mag} = \frac{d(\Delta E_{mag})}{dz}$$

Como $(\mu_{mag})_z$ não depende de z,

$$F_{mag} = - (\mu_{mag})_z \frac{dB}{dz} \tag{6.12}$$

Assim, para que os átomos sejam defletidos pelo campo magnético, é condição necessária que B dependa de z.

Na Fig. 6.6 representamos as linhas de força do campo magnético para imãs de diversas formas. Observamos que se os polos do imã são planos e paralelos (Fig. 6.6a) o campo é homogênio, ou seja as linhas são paralelas en-

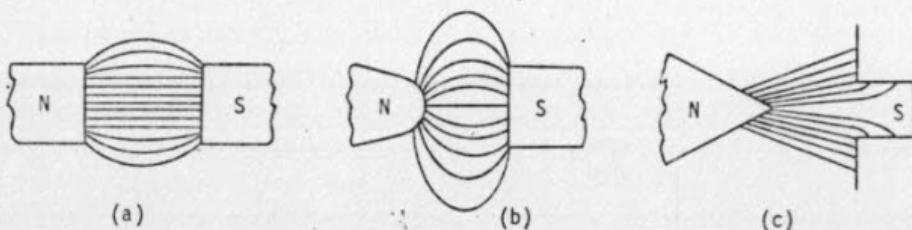



Fig. 6.6 - *Campos magnéticos homogêneos e inhomogêneos.*

tre si e ao eixo z (exceto perto das extremidades), e igualmente espaceadas: assim B é independente de z. Se os polos têm a forma indicada nas Fig. 6.6b e 6.6c por exemplo, o campo depende de z e o átomo é defletido, sendo que a magnitude da deflexão depende de $(\mu_{mag})_z$.

Utilizando um imã nas formas (b) ou (c) para o aparelho de Stern e Gerlach, e considerando que os dipolos magnéticos estão orientados ao acaso, deverá se obter uma distribuição homogênea na lâmina coletora. Entretanto, o resultado da experiência é totalmente diferente do esperado. Em vez da distribuição homogênea, obtém-se *duas manchas* bem separadas, de igual intensidade, e simetricamente localizadas com relação ao eixo y, uma na direção de z

positivo, outra na direção de z negativo, como se houvesse apenas dois valores possíveis da componente do momento dipolar magnético no eixo z.

Stern e Gerlach calcularam, a partir da geometria do aparelho, do gradiente do campo magnético e do desvio dos átomos de Ag, uma projeção do momento dipolar magnético

$$\mu_z = (1 \pm 0,1)\mu_B$$

Na época [7], já se tinha evidência espectroscópica de que os átomos de Ag no estado fundamental correspondiam a um estado s(ℓ=0), de modo que o momento dipolar magnético não podia ser devido a um momento angular orbital. Postularam então a existência de um *momento angular intrínseco eletrônico*, ou *spin*, $\vec{s}$, tal que:

$$\vec{\mu}_z = -g\mu_B\vec{S}_z$$

Utilizando a teoria de Sommerfeld-Landé, chegaram à conclusão de que o spin eletrônico deveria valer $\pm \frac{1}{2}$, e consequentemente g=2. Esta explicação, anterior à mecânica quântica, se adapta perfeitamente aos resultados. O spin será utilizado na sec. 7 para explicar os espectros atômicos em um campo magnético.

6 - POSTULADOS DO SPIN ELETRÔNICO

O momento angular de spin não possui análogo clássico e não pode, consequentemente, ser obtido por simples aplicação das regras do Postulado II à expressões clássicas, como foi feito para o momento angular na sec. 2 deste capítulo. Pode porém ser imaginado como devido a uma rotação do elétron em relação à um eixo que passa pelo seu próprio centro em forma análoga ao movimento da terra sobre si mesma [8].

Uma maneira de introduzir os operadores de spin é através de três postulados, fazendo uma analogia entre o momento angular de spin e o momento angular orbital; estes postulados serão numerados V, VI e VII em continuação aos postulados introduzidos no Cap. III:

POSTULADO V

O elétron se comporta como se tivesse um momento dipolar magnético

$$\vec{\mu}_s = -g\mu_B\vec{S} \qquad (6.13)$$

onde g_0 = 2,0023 para o elétron, e μ_B é o magneton de Bohr. O valor de g_0 foi obtido originalmente como uma constante empírica, mas posteriormente deduzido a partir da teoria relativística de Dirac.

POSTULADO VI

Os operadores de momento angular de spin $\hat{S}, \hat{S}_x, \hat{S}_y, \hat{S}_z$ são inteiramente análogos aos de momento angular orbital e satisfazem as mesmas regras de comutação (eq. 6.7). Assim:

$$\begin{aligned} [\hat{S}_x, \hat{S}_y] &= i\hbar\hat{S}_z \\ [\hat{S}_y, \hat{S}_z] &= i\hbar\hat{S}_x \\ [\hat{S}_z, \hat{S}_x] &= i\hbar\hat{S}_y \\ [\hat{S}^2, \hat{S}_x] = [\hat{S}^2, \hat{S}_y] &= [\hat{S}^2, \hat{S}_z] = 0 \end{aligned} \tag{6.14}$$

POSTULADO VII

As autofunções de spin dependem das coordenadas de spin, que chamaremos genericamente de ξ. Para um elétron, há duas funções $\alpha(\xi)$ e $\beta(\xi)$, que são soluções das equações:

$$\hat{S}^2 \begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{2} + 1\right)\hbar^2 \begin{cases} \alpha \\ \beta \end{cases} \tag{6.15}$$

$$\begin{aligned} \hat{S}_z\alpha &= \frac{1}{2}\hbar\alpha \\ \hat{S}_z\beta &= -\frac{1}{2}\hbar\beta \end{aligned} \tag{6.16}$$

Assim, ambas funções α e β correspondem ao momento angular de spin $\sqrt{\frac{1}{2}(\frac{1}{2}+1)}\hbar = \frac{\sqrt{3}\hbar}{2}$, e as projeções sobre o eixo z são $+\frac{\hbar}{2}$ e $\frac{-\hbar}{2}$ respectivamente. Os números quânticos de spin, s e m_s, são os análogos dos do momento angular orbital, ℓ e m. Para um átomo hidrogenóide, a função de onda total eletrônica:

$$\Psi_{n\ell m s}(r,\theta,\phi,\xi) = \Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) \begin{cases} \alpha(\xi) \\ \beta(\xi) \end{cases}$$

é caracterizada pelos números quânticos n, ℓ, m e m_s e se denomina *spin-orbital*. É habitual denominar os spin-orbitais pelos símbolos:

$1s\alpha, 1s\beta, 2p^{1}\alpha, \ldots,$

indicando simultaneamente o orbital e a função de spin.

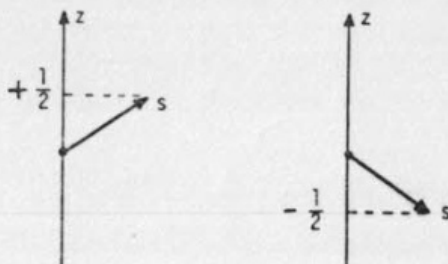



Fig. 6.7 - *Momento angular de spin*

7 - ORIGEM E CÁLCULO DOS DESDOBRAMENTOS DE LINHAS: TEORIA DE PERTURBAÇÕES

7.1 - *Interações Magnéticas*

Os momentos angulares orbital $\vec{L}$ e de spin $\vec{S}$ de um elétron dão origem a dois momentos magnéticos os quais podem interagir separadamente com um campo magnético externo, ou entre si. Assim, são três os efeitos importantes à considerar, devidos à $\vec{L}$ e $\vec{S}$:

(1) interação do dipolo magnético originado pelo momento angular $\vec{L}$, com um campo magnético externo $\vec{B}$:

$$\Delta E_1 = \gamma \vec{L}.\vec{B} \tag{6.16}$$

(2) interação do dipolo magnético originado pelo spin $\vec{S}$, com um. campo magnético externo $\vec{B}$:

$$\Delta E_2 = g\gamma \vec{S}.\vec{B} \tag{6.17}$$

A combinação dos efeitos (1) e (2) se denomina *efeito Zeeman*.

(3) interação do dipolo de movimento orbital com o dipolo de spin, ou *acoplamento spin-orbita*, responsável pela *estrutura fina* dos espectros [9]:

$$\Delta E_3 = A(r)\vec{L}.\vec{S} \tag{6.18}$$

onde

$$A(r) = \frac{ge^2Z}{4\mu^2c^2} \cdot \frac{1}{r^3}$$

As expressões clássicas ΔE_1,ΔE_2 e ΔE_3 acima podem ser escritas em forma quântica aplicando as regras do Postulado II:

$$\hat{\Delta E}_1 = \gamma\,[B_x\hat{L}_x + B_y\hat{L}_y + B_z\hat{L}_z]$$

$$\hat{\Delta E}_2 = g\gamma\,[B_x\hat{S}_x + B_y\hat{S}_y + B_z\hat{S}_z] \tag{6.19}$$

$$\hat{\Delta E}_3 = A\ \hat{L}.\hat{S} = A[\hat{L}_x\hat{S}_x + \hat{L}_y\hat{S}_y + \hat{L}_z\hat{S}_z]$$

Se o campo magnético se considera orientado na direção z,$\hat{\Delta E}_1$ e $\hat{\Delta E}_2$ se reduzem no último termo somente. O Hamiltoniano geral eletrônico para um átomo hidrogenoide pode então ser escrito como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2(r,\theta,\phi) - \frac{Ze^2}{r} + \hat{\Delta E}_1 + \hat{\Delta E}_2 + \hat{\Delta E}_3 \tag{6.20}$$

Como a contribuição dos novos termos é geralmente muito pequena em relação à energia total (o que será verificado na sec. 7.3), as autofunções e os autovalores de $\hat{H}$ podem ser convenientemente achados utilizando a teoria de perturbações.

7.2 - A Teoria de Perturbações

A *teoria de perturbações* é particularmente útil na resolução de problemas que são muito parecidos com algum problema que possue solução exata. Nestes casos, o Hamiltoniano $\hat{H}$ é escrito como

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}' \tag{6.21}$$

onde $\hat{H}^0$ é o Hamiltoniano do problema cuja solução é conhecida:

$$\hat{H}^0\psi_i^0 = E_i^0\psi_i^0 \tag{6.22}$$

e $\hat{H}'$ é considerado como uma perturbação. A função de onda Ψ_i do nível i ex-

pande-se como

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \Psi_i^{(1)} + \Psi_i^{(2)} + \ldots$$

onde $\Psi_i^{(1)}$ é a *correção de primeira ordem à função de onda*, $\Psi_i^{(2)}$ é a de segunda ordem, etc. Analogamente a energia do nível é expandida como

$$E_i = E_i^0 + E_i^{(1)} + E_i^{(2)} + \ldots$$

Demonstra-se (Apêndice 10) que

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \sum_{k \neq i} \frac{H'_{ki}}{E_i^0 - E_k^0} \Psi_i^0 + \ldots \text{ outras correções menores} \tag{6.23}$$

onde

$$H'_{ki} = \int \Psi_k^0 \hat{H}' \Psi_i^0 \, d\tau$$

e

$$E_i = E_i^0 + H'_{ii} + \sum_{k \neq i} \frac{(H'_{ki})^2}{E_i^0 - E_k^0} + \ldots \text{ outras correções menores} \tag{6.24}$$

Em geral é suficiente calcular a correção de ordem um à função de onda e as de ordem um e dois à energia.

7.3 - *Cálculo do desdobramento de linhas*

O Hamiltoniano da eq. 6.20 é convenientemente separado em

$$\hat{H}^0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2(r,\theta,\phi) - \frac{Z}{r} \tag{6.25}$$

e

$$\hat{H}' = \Delta\hat{E}_1 + \Delta\hat{E}_2 + \Delta\hat{E}_3 \tag{6.26}$$

As soluções do $\hat{H}^0$ são as funções hidrogenoides $\Psi_{n\ell m_s}$ que estudamos no capítulo anterior correspondentes aos níveis de energia

$$E_n = -\frac{1}{2n^2} \cdot \frac{e^2}{a_0}$$

Numa primeira aproximação calcularemos apenas as correções de ordem um à

energia: estas são diretamente os valores médios dos operadores $\hat{\Delta E}_i$ em relação à função de onda $\Psi_{n\ell mm_s}$ do sistema.

Para calcular $< \Delta E_1 >$:

$$< \hat{\Delta E}_1 > = \int \Psi_{n\ell mm_s} (\gamma B \hat{L}_z) \Psi_{n\ell mm_s} d\tau$$

não é necessário escrever detalhadamente a função $\Psi_{n\ell mm_s}$. Basta lembrar que

$$L_z \Psi_{n\ell mm_s} = m\hbar \, \Psi_{n\ell mm_s}$$

e que consequentemente:

$$< \Delta E_1 > = \mu_B B m \tag{6.27}$$

Analogamente:

$$< \hat{\Delta E}_2 > = \int \Psi^*_{n\ell mm_s} (g\gamma \, B\hat{S}_z) \Psi_{n\ell mm_s} d\tau$$

ou seja,

$$< \hat{\Delta E}_2 > = g\mu_B B m_s \tag{6.28}$$

O cálculo de $< \hat{\Delta E}_3 >$ é um pouco mais complicado. Em vez de aplicar diretamente o operador $\hat{L}.\hat{S}$, é conveniente escrevê-lo em têrmos dos operadores $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$ e $\hat{J}^2$. O operador $\hat{J}^2$ corresponde ao momento angular total $\vec{J}$, definido como a soma vetorial dos momentos angulares orbitais e de spin:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{6.29}$$

Ele comuta com o Hamiltoniano, e também com $\hat{L}^2$ e $\hat{S}^2$, de modo que um estado atômico pode ser representado por funções que são autofunções de $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$ e, simultaneamente, de $\hat{J}^2$:

$$\hat{J}^2 \, \Psi_{n\ell sj} = j(j+1)\hbar^2 \, \Psi_{n\ell sj} \tag{6.30}$$

(ver sec. 3 deste capítulo). Os possíveis valores do número quântico j são:

$$\ell + s, \ \ell + s - 1, \ \ldots, |\ell - s| \tag{6.31}$$

Temos:

$$\hat{J}.\hat{J} = (\hat{L}+\hat{S})(\hat{L}+\hat{S}) = \hat{L}\hat{L} + \hat{S}\hat{S} + \hat{L}.\hat{S} + \hat{S}.\hat{L}$$

ou, como $\hat{L}$ e $\hat{S}$ comutam,

$$\hat{J}^2 = \hat{L}^2 + \hat{S}^2 + 2\hat{L}.\hat{S}$$

e

$$\hat{L}.\hat{S} = \frac{1}{2}(\hat{J}^2 - \hat{L}^2 - \hat{S}^2) \qquad (6.32)$$

Assim:

$$\begin{aligned} <\Delta\hat{E}_3> &= \int \Psi_{n\ell sj}(A(r)\hat{L}.\hat{S})\Psi_{n\ell sj}\, d\tau \\ &= \frac{ge^2Z}{4\mu^2c^2} \cdot \frac{1}{2}\Big[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)\Big]\hbar^2 \int \Psi_{n\ell sj}\frac{1}{r^3}\Psi_{n\ell sj}\, d\tau \end{aligned} \qquad (6.33)$$

O valor médio do operador $\frac{1}{r^3}$ para funções hidrogênicas depende apenas dos números quânticos n e ℓ:

$$<\frac{1}{r^3}> = \int \Psi_{n\ell sj}\frac{1}{r^3}\Psi_{n\ell sj}d\tau = \frac{Z^3}{a_0{}^3n^3[\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)]} \qquad (6.34)$$

onde a_0 é o raio de Bohr. Esta expressão *não é valida* para ℓ=0.

Substituindo a eq. 6.34 na eq. 6.33 temos:

$$\begin{aligned} <\Delta E_3> &= \frac{gZ^4e^2\hbar^2}{8\mu^2c^2a_0^3}\frac{[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]}{n^3\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \\ &= \frac{gZ^4\alpha^2}{8} \cdot \frac{\hbar^4}{e^2\mu^2a_0{}^3}\frac{[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]}{n^3\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \end{aligned}$$

onde

$$\alpha = \frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137{,}03602} \qquad (6.35)$$

é uma constante universal, chamada *constante de estrutura fina*. Lembrando que $a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ temos finalmente

$$<\Delta E_3> = \frac{gZ^4\alpha^2}{8}\frac{[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]}{n^3\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}\left(\frac{e^2}{a_0}\right) \qquad (6.36)$$

Para ℓ=0, tanto o numerador como o denominador se anulam e a expressão 6.36 não é válida. Neste caso porém o acoplamento spin-órbita é automaticamente zero.

A expressão geral para a energia eletrônica do átomo de hidrogênio num estado caracterizado pelos números quânticos n, ℓ, s e j é:

$$E_{n\ell sj} = -\frac{1}{2n^2}\left(\frac{e^2}{a_0}\right) + \mu_B B(m+gm_s) + \frac{gZ^4\alpha^2}{8}\,\frac{\left[j(j+1)-\ell(\ell+1)-s(s+1)\right]}{n^3\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)}\left(\frac{e^2}{a_0}\right) \tag{6.37}$$

Se a energia for exprimida em unidades atômicas, $\frac{e^2}{a_0}$ = 1 hartree e μ_B = 2,1272 X 10^{-11} hartree/gauss.

8 - *O ESPECTRO DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO*

Como aplicação da eq. 6.37 é interessante analisar os níveis de energia, as transições e o espectro correspondentes aos estados 1s e 2p do átomo de hidrogênio, com e sem campo magnético aplicado. Tomando valores aproximados para g, μ_B e α^2 e considerando o efeito de um campo relativamente fraco, B = 5 X 10^3 gauss, temos:

$$E_{n\ell sj} = \frac{1}{2n^2} + 10^{-1}(m+2m_s) + 1{,}2\text{X}10^{-5}\,\frac{j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)}{n^3\;\ell(\ell+\frac{1}{2})(\ell+1)} \tag{6.38}$$

em unidades atômicas. Notamos que o efeito do acoplamento spin-órbita é aproximadamente 10^{-5} vezes menor que a energia do nível, e que o efeito de um campo magnético externo pode ser maior ou menor que o spin-órbita, dependendo da intensidade do campo.

Tentemos traçar o diagrama de energias para os níveis 1s e 2p do hidrogênio, caracterizados pelo números quânticos (n=1, ℓ=0, $s = \frac{1}{2}$) e (n=2, ℓ=1, $s = \frac{1}{2}$) respectivamente. Se considerarmos apenas o primeiro têrmo da eq. 6.38, a energia só depende do número quântico n, e temos dois níveis, correspondentes a n=1 e n=2 (Fig. 6.8a). Introduzindo o efeito spin-órbita, aparece a diferenciação na configuração 2p, entre os níveis caracterizados pelos possíveis valores do número quântico j:

$$j = \frac{3}{2}, \frac{1}{2}$$

Finalmente, na presença de um campo magnético os níveis se desdobram novamente. Analisemos primeiro o efeito de um campo relativamente fraco para o qual o efeito spin-órbita seja mais importante que o do campo externo. Então as interações dos dipolos magnéticos $\vec{\mu}$ e $\vec{\mu}_s$ com o campo magnético são

mais fracas que as dos vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ entre si. Imaginamos que os vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ se acoplam *primeiro* para formar o vetor de momento angular total $\vec{J}$, o qual dá origem a um dipolo magnético

$$\vec{\mu}_J = \gamma\vec{J}$$

capaz de interagir com o campo $\vec{B}$. A energia de interação é:

$$\Delta E_4 = \gamma\, \vec{J}.\vec{B}$$

e, para um campo $\vec{B}$ na direção z o valor médio é:

$$< \Delta E_4 > = \mu_B B m_j \tag{6.39}$$

Assim, a eq. 6.38 para B = 5 X 10^{-3} gauss deveria ser escrita na forma seguinte:

$$E_{n\ell sj} = -\frac{1}{2n^2} + 1{,}2 \times 10^{-5}\,\frac{[j(j+1) - \ell(\ell+1) - s(s+1)]}{n^3\ell(\ell + \frac{1}{2})(\ell+1)} + 10^{-7}m_j \tag{6.40}$$

O diagrama completo de níveis para campo médio está representado na Fig. 6.8: os espaçamentos não estão em escala.

As possíveis transições obedecem as regras de seleção:

$$\Delta\ell = \pm 1 \qquad \Delta j = 0,\pm 1 \qquad \text{e} \qquad \Delta m_j = 0,\pm 1$$

e estão indicadas na Fig. 6.8. É interessante notar que certas transições da Fig. 6.8c correspondem à diferenças de energia iguais entre si;há somente seis linhas no espectro correspondente.

Quando o campo magnético é muito forte, o acoplamento entre $\vec{L}$ e $\vec{S}$ é menos importante do que os acoplamentos entre $\vec{L}$ e o campo, e $\vec{S}$ e o campo. A energia é novamente caracterizada pelos números quânticos n, m e m_s. Temos

Configuração	m	m_s	$m+2m_s$
1s	0	$\frac{1}{2}$	1
	0	$-\frac{1}{2}$	-1
2p	1	$\frac{1}{2}$	2

Configuração	m	m_s	$m+2m_s$
2p	0	$\frac{1}{2}$	1
	-1	$\frac{1}{2}$	0
	1	$-\frac{1}{2}$	0
	0	$-\frac{1}{2}$	-1
	-1	$-\frac{1}{2}$	-2

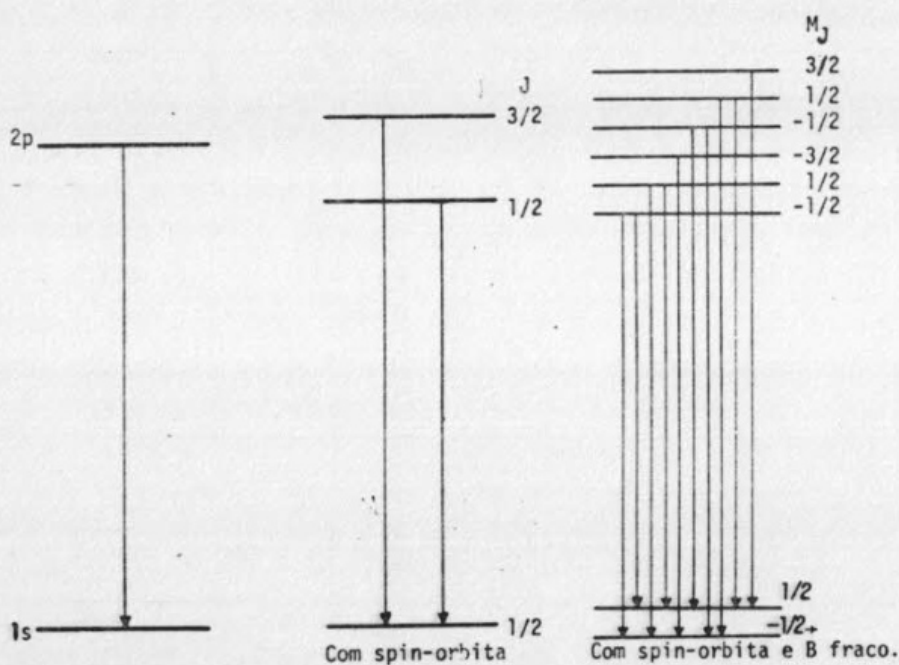



Fig. 6.8 - *Desdobramento dos níveis 1s e 2p do átomo de hidrogênio por interação spin-órbita e efeito de um campo magnético médio.*

As regras de seleção são:

$$\Delta \ell = \pm 1 \qquad \Delta m = 0, \pm 1 \qquad \Delta m_s = 0$$

Existem seis transições possíveis mas somente três são diferentes entre si, originando três linhas no espectro (Fig. 6.9).

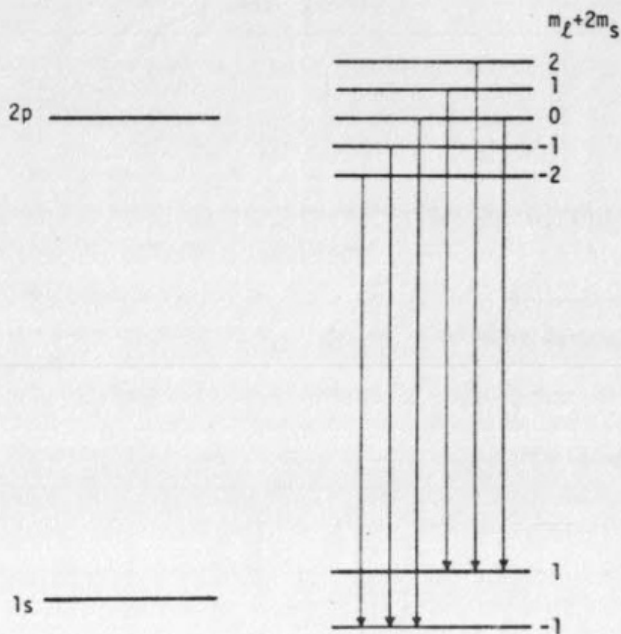



Fig. 6.9 - *Desdobramento em campo magnético forte.*

REFERÊNCIAS

1 - M. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Benjamin, New York, 1969).

2 - H. Eyring, J. Walter e G.E. Kimball, *Quantum Chemistry*, (Wiley,New York, 1967).

3 - E.E. Anderson, *Modern Physics and Quantum Mechanics*, (Saunders, 1971).

4 - A. Beiser, *Conceitos de Física Moderna*, traduzido por G.K. Ghinzberg, (Polígono, em colaboração com EdUSP, São Paulo, 1969).

5 - H. Semat, *Física Atomica y Nuclear*, 4ª Ed. (Aguilar, Madrid, 1966).

6 - R.J. Myers, *Molecular Magnetism and Magnetic Resonance , Spectroscopy*, Prentice-Hall, New Jersey, 1973).

7 - M. Jammer, *The Conceptual Development of Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York, 1966).

8 - Ver referência 3, pág. 76.

9 - I.N. Levine, *Quantum Chemistry* (vol. II)(Allyn and Bacon, Boston, 1970).

10 - P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics* (Clarendon Press, Oxford,1970).

EXERCÍCIOS

1 - Considere um elétron no estado $3d^2$ do átomo de hidrogênio.

a) Quais os seus números quânticos n,ℓ e m?

b) Qual o valor médio da energia?

c) Qual o autovalor do momento angular?

d) Qual a projeção do momento angular sobre o eixo z?

e) Qual a projeção do momento angular para um elétron no estado $3d_{xz}$?

2 - Demonstre as regras de comutação da eq. 6.7.

3 - Verifique que os autovalores de $\hat{L}_z$ correspondentes às funções hidrogênicas são os números quânticos magnéticos m vezes $\hbar$.

4 - Quais os autovalores de $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z$ e $\hat{S}_z$ de um elétron cuja função de onda é:

$$\Psi(r,\theta,\phi,\xi) = R_{2,3}(r).Y_{2,-1}(\theta,\phi).\alpha(\xi)$$

5 - Os *operadores escada* para qualquer operador de momento angular (seja este $\vec{L},\vec{S}$ ou $\vec{J}$) definem-se como:

$$\hat{L}_+ = \hat{L}_x + i\hat{L}_y \qquad \text{e} \qquad \hat{L}_- = \hat{L}_x - i\hat{L}_y$$

e devem seu nome à que possuem a seguinte propriedade:

$$\hat{L}_\pm \Psi_{n\ell m m_s} = \hbar\sqrt{\ell(\ell+1) - m(m\pm1)}\ \Psi_{n\ell(m\pm1)m_s}$$

Qual o efeito de operar com $\hat{L}_+$ sobre as funções $2p^1$ e $3d^{-1}$? E com $\hat{L}_-$ sobre $3d^{-2}$ e $2p^1$?

6 - Determine o resultado da aplicação dos operadores escada de spin, $\hat{S}_+$ e $\hat{S}_-$, sobre as funções de spin.

7 - Demonstrar que

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_-\hat{L}_+ + \hat{L}_z^2 + \hbar\hat{L}_z$$

e que

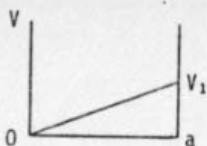
$$\hat{L}\hat{S} = \hat{L}_z\hat{S}_z + \frac{1}{2}(\hat{L}_+\hat{S}_- + \hat{L}_-\hat{S}_+)$$

8- a) Qual o autovalor de momento angular para o estado $2p^1$ do átomo de hidorgênio?

b) Qual a projeção do momento angular para um elétron no estado $3d^2$ do átomo de hidrogênio?

c) Qual a projeção do momento angular para um elétron no estado $3d_{xz}$ do átomo de hidrogênio? Explique.

9 - Demonstre que o estado $2p_x$ do átomo de hidrogênio não corresponde a um estado puro respeito de $\hat{L}_z$. Qual o valor médio da projeção do momento angular?

10 - Aplique a teoria de perturbações ao problema de uma partícula numa caixa unidimensional onde o potencial tem a seguinte forma:

Para o nível fundamental calcule a energia até segunda ordem e a função de onda até primeira ordem.

11 - Calcule os possíveis ângulos entre $\hat{L}$ e o eixo z para $\ell=2$.

12 - Calcule o desdobramento em cm^{-1} do nível 1s do átomo de hidrogênio em um campo magnético de 1000 gauss.

13 - Verifique que o coeficiente A(r) de acoplamento spin-órbita têm as unidades certas para que ΔE_3 seja uma energia.

14 - Calcule o valor médio de $\frac{1}{r^3}$ para o estado 2p do átomo de hidrogênio.

15 - As linhas D do espectro do sódio são devidas à transição $3s \rightarrow 3p$. Explique porque, mesmo na ausência de campo magnético externo, se observam duas linhas D muito próximas.

Consideremos um átomo formado por um núcleo de massa M e carga Z, e N elétrons. Sejam (x_A, y_A, z_A) e (x_i', y_i', z_i') as coordenadas do núcleo e do elétron i respectivamente, relativas a um sistema de coordenadas fixo no espaço, r_i a distância entre o elétron i e o núcleo, e r_{ij} a distância entre os elétrons i e j.

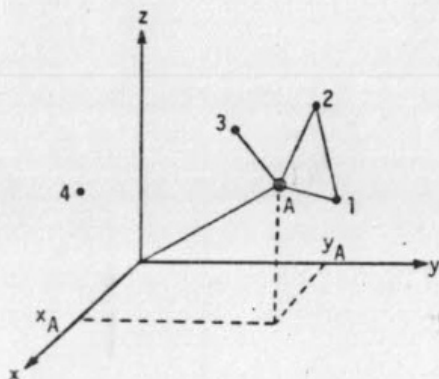



Fig. 7.1 - *Átomo multieletrônico em sistema de coordenadas fixo no espaço.*

O Hamiltoniano total deste sistema contém os termos de energia cinética, os de atração e repulsão coulombica entre as partículas, e uma série de termos de origem relativista, o mais importante dos quais é o de interação entre o momento orbital angular e o de spin, H (spin-orbita). Se desprezarmos os efeitos relativistas, a equação de Schrödinger independente do tempo é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla^2(A) - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2(i') - \sum_{i=1}^{N}\frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}\sum\frac{e^2}{r_{ij}}\right]\Psi(A,1',2',\ldots,N') =$$

$$= E_T\Psi(A,1',2',\ldots,N') \qquad (7.1)$$

onde (A), (i'), (1'), (2'), (N') indicam as coordenadas do núcleo A, e dos elétrons i, 1, 2 e N respectivamente. Esta equação se simplifica se utilizarmos unidades atômicas relativas (ver Cap. V):

$$\left[-\frac{1}{2M}\nabla^2(A) - \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2(i') - \sum_{i=1}^{N}\frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}\sum\frac{1}{r_{ij}}\right]\Psi(A,1',2',\ldots,N') =$$

$$= E_{total}\Psi(A,1',2',\ldots,N') \qquad (7.2)$$

onde M está em unidades de μ e E_{total} em hartrees do átomo de hélio.

O sistema de coordenadas pode ser mudado para uma origem no núcleo A, possibilitando a separação da eq. 7.2 em duas: uma para o movimento de translação do centro de massa (CM) e outra para o movimento dos elétrons com relação ao núcleo A:

$$\left[-\frac{1}{2(M+Nm)}\nabla^2(CM)\right]\phi_{CM} = E_{translação}\,\phi_{CM} \qquad (7.3)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2(i) - \sum_{i=1}^{N}\frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}\sum\frac{1}{r_{ij}}\right]\Psi(1,2,\ldots,N) = E\,\Psi(1,2,\ldots,N) \qquad (7.4)$$

onde (i), (1), (2), (N) indicam as coordenadas dos elétrons, i, 1, 2 e N em relação *a um sistema de coordenadas com origem no núcleo* A. A energia E_{total} da eq. 7.2 é:

$$E_{total} = E_{translação} + E$$

e E é a energia eletrônica.

Na eq. 7.4 desprezamos o termo de polarização de massa, cuja origem reside no fato de definirmos as coordenadas do elétron com relação ao núcleo e não ao centro de massa.

1 - O ÁTOMO DE HÉLIO [1,2,3]

O átomo mais simples com mais de um elétron é o átomo de hélio. É também o primeiro problema que encontramos para o qual a equação de Schrödinger não possue solução exata. Por esse motivo, o átomo de hélio servirá neste capítulo para discutirmos os dois métodos aproximados mais importantes utilizados em mecânica quântica: o método variacional e a teoria de perturbações. Como N = 2, a eq. 7.4 pode ser escrita:

$$\left[-\frac{1}{2}\left[\nabla^2(1)+\nabla^2(2)\right] - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]\Psi(1,2) = E\;\Psi(1,2) \qquad (7,5)$$

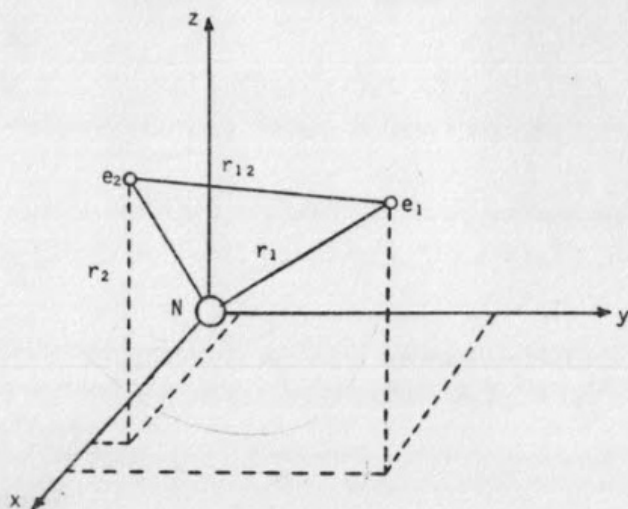



Fig. 7.2 - *Átomo de hélio no sistema de coordenadas relativo ao núcleo.*

1.1 - Um Primeiro Modêlo

Comparando esta equação com a eq. 5.2 é claro que se fosse possível eliminar o termo de repulsão eletrônica $(\frac{1}{r_{12}})$ da eq. 7.5, esta seria separável em duas equações diferenciais idênticas a dos átomos hidrogenóides:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{Z}{r_1}\right]\Psi_n^0(1) = E_n^0\Psi_n^0(1)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2(2) - \frac{Z}{r_2}\right]\Psi^0(2) = E_m^0\Psi_m^0(2) \qquad (7.6)$$

com

$$E^0 = E_n^0 + E_m^0$$

e

$$\Psi_{nm}^0(1,2) = \Psi_n^0(1)\Psi_m^0(2)$$

Neste caso, cada elétron se moveria em volta do núcleo, ignorando totalmente a presença do outro elétron. Em particular, no estado fundamental do átomo de hélio, cada elétron ocuparia o orbital 1s do íon He^+ e teria uma energia $-\frac{Z^2}{2}$ = -2 hartrees = -54,4 eV. Assim:

$$\Psi_1^0(1,2) = 1s(1)1s(2) = \frac{8}{\pi}e^{-2(r_1+r_2)} \qquad (7.7)$$

e

$$E_1^0 = 2 \times (-2) \text{ hartrees} = -4 \text{ hartrees} = -108{,}8 \text{ eV}$$

Este modêlo é simples demais. O valor experimental para a energia do nível fundamental do átomo de hélio é:

$$E_1(\text{exp}) = -\ 78{,}98 \text{ eV} = -2{,}93 \text{ hartrees}$$

de maneira que o valor calculado acima apresenta um erro por volta de 38%.

1.2 - *A Magnitude da Repulsão Intereletrônica*

Ao se introduzir o termo de repulsão eletrônica, qual será o efeito sobre o movimento dos elétrons e sobre os níveis de energia?

Em primeiro lugar, os elétrons tenderão a ficar mais separados: se um está a direita do núcleo, o outro tentará ficar a esquerda. Dizemos que os movimentos dos elétrons estão *correlacionados*.

Em segundo lugar, as energias dos níveis mudam porque aparece um novo termo no Hamiltoniano. A magnitude da mudança pode ser estimada considerando que os elétrons se encontram em posições diametralmente opostas, ou seja que estão separados por uma distância $r_{12} = 2\langle r \rangle$. Para um elétron num orbital 1s do He^+

$$\langle r \rangle = 0{,}75 \text{ bohr} = 0{,}39 \text{ Å}$$

A energia de repulsão é então, aproximadamente:

$$E_{repulsão} = \frac{1}{r_{12}} = \frac{1}{2\langle r \rangle} = 0{,}67 \text{ hartrees} = 18{,}2 \text{ eV}$$

Introduzindo esta correção, pode-se estimar a energia do nível fundamental do hélio em:

$$E_1 = -\ 108{,}8 + 18{,}2 = -\ 90{,}6 \text{ eV}$$

bem mais próximo da energia experimental.

A introdução da repulsão eletrônica afeta também o potencial de ionização do átomo. No modelo simples da Sec. 1.1 os dois potenciais de ionização são iguais.

$I_Z{}^I = I_Z{}^{II}$ = - Energia de atração do núcleo

= + 54,4 eV.

A repulsão eletrônica facilita a remoção de um dos elétrons, sendo:

$I_Z{}^I$ = - [(Energia de atração do núcleo)-(Energia de repulsão entre elétrons)]

= 54,4 - 18,2 = 36,2 eV

O segundo potencial de ionização, porém, é novamente + 54,4 eV, já que não há mais que um elétron. Os valores experimentais de $I_Z{}^I$ e $I_Z{}^{II}$ são 24,6 e 54,4 eV respectivamente.

1.3 - Blindagem

Uma possível maneira de introduzir a repulsão eletrônica preservando a simplicidade do nosso primeiro modêlo é considerar o efeito médio de um elétron sobre o outro como uma *blindagem* da carga do núcleo. Assim, o elétron 1 não "vê" a carga nuclear +2, mas sim uma carga inferior, $Z_{efetivo}$, tal que $1 < Z_{ef} < 2$. A função de onda do He no nível fundamental, eq. 7.7, é reescrita então como

$$\Psi_1(1,2) = \frac{(Z_{ef})^3}{\pi} e^{-Z_{ef}(r_1+r_2)} \qquad (7.8)$$

e a energia correspondente é:

$$E_1^0 = Z_{ef}{}^2 \text{ hartrees}$$

Para que este valor de E_1^0 reproduza o valor experimental, tem de ser

$$Z_{ef} = 1,7$$

A função de onda é então

$$\Psi_1(1,2) = \frac{(1,7)^3}{\pi} e^{-1,7(r_1+r_2)}$$

O modêlo acima é *totalmente empírico* pois utiliza resultados experimen

tais para obter a função de onda, em vez de procurar a função de onda a partir de princípios fundamentais (modêlos *ab-initio*). Nas secções 5 e 6 estudaremos a maneira de introduzir quantitativamente a repulsão eletrônica. Mas antes é preciso discutirmos um problema importantissimo que caracteriza a todos os sistemas com mais de um elétron.

2 - O PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI

Na secção anterior temos procurado achar a função de onda espacial $\Psi(1,2)$ do átomo de hélio sem nos preocupar com a determinação das funções de spin dos dois elétrons. Existem aparentemente quatro possibilidades:

$\alpha(1)\alpha(2)$

$\beta(1)\beta(2)$

$\alpha(1)\beta(2)$

$\beta(1)\alpha(2)$

Quais são aceitáveis? Qual a que corresponde ao nível fundamental? Para responder a estas perguntas é necessário introduzir o *princípio de exclusão de Pauli*.

Consideremos um sistema de N partículas idênticas. Se se tratar de N bolas de bilhar, apesar delas serem idênticas, é possível distinguí-las pelas suas trajetórias. Se se tratar, por outro lado, de N partículas elementares, as trajetórias não podem ser identificadas e torna-se impossível distinguir cada partícula. Como consequência, a função de onda não pode conter, por exemplo, a determinação:

partícula 1, no orbital 1s, com spin α
partícula 2, no orbital 2s, com spin β.

A função de onda *deve ser independente de permutações entre partículas idênticas*. A função de onda

$$1s\alpha(1)2s\alpha(2),$$

por exemplo, não é aceitável porque distingue entre as partículas 1 e 2.

Quais as restrições sobre a função de onda, devidas à indistinguibilidade das partículas?

Seja $\Psi(1,2,3,\ldots,N)$ a função de onda de N partículas idênticas e seja $\bar{P}_{ij}$ o *operador permutação*, que permuta as coordenadas das partículas i e j:

$$\hat{P}_{23}\, \Psi(1,2,3,\ldots,N) = \Psi(1,3,2,\ldots,N) \tag{7.9}$$

A função da direita deve corresponder ao *mesmo estado* que a função da esquerda visto que as partículas são indistinguíveis. Consequentemente, se $\Psi(1,2,3,\ldots,N)$ representa um estado não degenerado, a função $\Psi(1,3,2,\ldots,N)$ deve diferir da função $\Psi(1,2,3,\ldots,N)$, no máximo, em uma constante:

$$\Psi(1,3,2,\ldots,N) = C\, \Psi(1,2,3,\ldots,N)$$

Substituindo na eq. 7.9 temos:

$$\hat{P}_{23}\, \Psi(1,2,3,\ldots,N) = C\, \Psi(1,2,3,\ldots,N) \tag{7.10}$$

que é uma equação de autovalores na qual $\Psi(1,2,3,\ldots,N)$ é uma autofunção do operador $\hat{P}_{23}$ correspondente ao autovalor C. A constante C é, por enquanto, desconhecida, más é fácil demonstrar que ela deve valer +1 ou -1; se permutarmos duas vêzes as coordenadas das partículas 2 e 3 deveremos obter a função original:

$$\hat{P}_{23}.\hat{P}_{23}\Psi(1,2,3,\ldots,N) = \hat{P}_{23}\Psi(1,3,2,\ldots,N) = \Psi(1,2,3,\ldots,N) \tag{7.11}$$

ou

$$\hat{P}^2_{23}\Psi(1,2,3,\ldots,N) = \Psi(1,2,3,\ldots,N)$$

A função $\Psi(1,2,3,\ldots,N)$ é uma autofunção do operador $\hat{P}^2_{23}$ correspondente ao autovalor +1. Aplicando $\hat{P}_{23}$ a esquerda e a direita da eq. 7.10.

$$\hat{P}^2_{23}\Psi(1,2,3,\ldots,N) = C\, \hat{P}_{23}\Psi(1,2,3,\ldots,N) = C^2\Psi(1,2,3,\ldots,N) \tag{7.12}$$

e comparando as eq. 7.11 e eq. 7.12, obtemos:

$$C^2 = 1$$

ou

$$C = \pm 1$$

Finalmente, a eq. 7.10 pode ser reescrita em forma geral como:

$$\hat{P}_{ij}\Psi(1,2,\ldots,i,j,\ldots,N) = \pm\Psi(1,2,\ldots,j,i,\ldots,N) \tag{7.13}$$

indicando duas possibilidades para o sinal no membro da direita. Se é positivo, a função Ψ é *simétrica* sob permutação das partículas i e j; se é negativo, a função é *antisimétrica*.

Da eq. 7.13 surge uma restrição muito drástica à função de onda. Com efeito, como as N partículas são indistinguíveis, não é possível que a função seja simétrica em relação a certas permutações e antisimétrica em relação a outras. Assim, a *função de onda deve ser, ou simétrica em relação a todos os possíveis intercâmbios de partículas, ou antisimétrica*.

Qual das duas possibilidades é que ocorre? Em todos os casos conhecidos na natureza as propriedades dos sistemas eletrônicos só podem ser preditas satisfatoriamente com funções de onda antisimétricas em relação ao intercâmbio de qualquer par de elétrons. Pauli mostrou que a teoria quântica relativista de campos indica que todos os sistemas de partículas de spin semi-inteiro ($s = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \ldots$) requerem funções de onda antisimétricas enquanto que os de spin inteiro ($s = 0, 1, \ldots$) requerem funções de onda simétricas. A evidência experimental está de acordo com a teoria de Pauli.

O Princípio de Pauli pode ser exprimido da maneira seguinte:

As funções de onda de sistemas de partículas idênticas são antisimétricas se as partículas são fermions (spin semi-inteiro) e simétricas se as partículas são bosons (spin inteiro).

Em química, as partículas mais frequentemente consideradas são os elétrons, que são fermions. Mas também são importantes os núcleos os quais têm spins diversos, inteiros e semi-inteiros entre 0 e 6. O valor do spin, I, de um núcleo pode ser deduzido da estrutura nuclear; em química quântica, em geral, o spin nuclear é aceito como um fato empírico. As regras seguintes permitem dividir os núcleos em categorias de acôrdo com o número de massa A e a carga Z:

(1) Se A é impar, I é semi-inteiro.

(2) Se A é Z são pares, I = 0.

(3) Se A é par, e Z é impar, I é inteiro.

Assim ^{1}H, ^{19}F, ^{31}P tem $I = \frac{1}{2}$. Os núcleos ^{16}O e ^{12}C têm I = 0, e ^{2}H, ^{6}Li e ^{14}N têm I = 1.

3 - FUNÇÕES DE ONDA ANTISIMÉTRICAS: *Determinantes de Slater*

3.1 - *Spin-Orbitais*

Define-se *orbital* como a função de onda espacial de um elétron

$\Psi(r,\theta,\phi)$. A função de onda total porém depende ainda das coordenadas ξ de spin; a função

$$\Phi = \Psi_{espacial} \cdot \Psi_{spin} \tag{7.14}$$

chama-se *spin-orbital*. Para átomos ela é caracterizada pelos quatros números quânticos n, ℓ, m_ℓ, m_s.

3.2 - *O Átomo de Hélio*

Consideremos uma função de onda espacial para o nível fundamental do átomo de hélio, na forma

$$1s(1)1s(2)$$

onde as funções 1s podem ser, por exemplo, do tipo

$$1s(1) = \sqrt{\frac{Z_{ef}^{3}}{\pi}}\; e^{-Z_{ef} r_1}$$

como na eq. 7.8.

Quais os spin-orbitais que devem ser usados para formar uma função total $\Psi(r_1,\theta_1,\phi_1,\xi_1,r_2,\theta_2,\phi_2,\xi_2)$?

Os spin-orbitais de energia mais baixa são:

$1s\alpha$ e $1s\beta$

de modo que as possibilidades são:

$1s\alpha(1)1s\alpha(2)$
$1s\beta(1)1s\beta(2)$
$1s\alpha(1)1s\beta(2)$
$1s\beta(1)1s\alpha(2)$

ou qualquer combinação linear destes quatro produtos.

É fácil verificar que nenhum dos quatro produtos simples satisfaz a condição de antisimetria. Aplicando o operador $\hat{P}_{12}$ a qualquer um deles não se obtém o mesmo produto vezes (-1). Por exemplo:

$$\hat{P}_{12}\left[1s\alpha(1)1s\alpha(2)\right] = 1s\alpha(2)1s\alpha(1)$$

e o produto $1s\alpha(1)1s\alpha(2)$ é simétrico sob permutação das coordenadas 1 e 2.

A única combinação dos dois spin-orbitais que corresponde a uma função antisimétrica é:

$$\Psi(1,2) = 1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2) \tag{7.15}$$

a qual pode ser reescrita separando as partes espaciais e de spin:

$$\Psi(1,2) = 1s(1)1s(2)\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right] \tag{7.16}$$

Na eq. 7.16 nota-se claramente que a antisimetria da função $\Psi(1,2)$ reside na parte de spin, enquanto que a parte espacial é simétrica. A possibilidade de fatorizar a função de onda numa função espacial e uma de spin é uma característica dos sistemas de dois elétrons. Para três ou mais elétrons esta fatorização não é possível.

3.3 - *Determinantes de Slater*

Uma maneira geral de escrever funções antisimétricas foi introduzida por Slater; consiste em escrever simplesmente o determinante cuja diagonal principal é o produto dos spin-orbitais, cada um com um elétron diferente. Assim, por exemplo, para um sistema de 3 elétrons com spin-orbitais ϕ_1, ϕ_2 e ϕ_3 o determinante de Slater é:

$$\begin{vmatrix} \phi_1(1)\phi_1(2)\phi_1(3) \\ \phi_2(1)\phi_2(2)\phi_2(3) \\ \phi_3(1)\phi_3(2)\phi_3(3) \end{vmatrix} \equiv \det\{\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\} \tag{7.17}$$

A função total $\Psi(1,2,3)$ normalizada, é

$$\Psi(1,2,3) = \frac{1}{\sqrt{3!}} \det\{\phi_1(1)\phi_2(2)\phi_3(3)\} \tag{7.18}$$

A função de onda do átomo de He, eq. 7.16 poderia ter sido achada com a máxima facilidade utilizando o determinante de Slater formado com os spin-orbitais $1s\alpha$ e $1s\beta$. Assim:

$$\Psi(1,2) = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} 1s\alpha(1)1s\alpha(2) \\ 1s\beta(1)1s\beta(2) \end{vmatrix} = \frac{1}{\sqrt{2!}}\left[1s\alpha(1)1s\beta(2) - 1s\beta(1)1s\alpha(2)\right]$$

com a vantagem de que esta função já está normalizada, se os spin-orbitais utilizados também o estão.

Analisemos o que acontece se dois elétrons tem os mesmos quatro números quânticos. Neste caso duas fileiras do determinante são iguais, e o determinante é igual a zero, indicando que a probabilidade de encontrar dois elétrons nos mesmos spin-orbitais é zero, ou seja, que *dois elétrons de um sistema não podem ter os mesmos quatro números quânticos*. Este é o enunciado mais conhecido do Princípio de Exclusão de Pauli.

Para obter uma função de onda simétrica (para bosons), em vez do determinante forma-se o *permanente*: este se define como a mesma expansão que o determinante só que todos os termos são precedidos por sinais positivos.

Uma outra notação é as vezes empregada para representar uma função de onda antisimétrica:

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \hat{A}\left[\phi_1(1)\phi_2(2)\ldots\phi_N(N)\right] \tag{7.19}$$

onde o operador $\hat{A}$ é o *antisimetrizador*, definido como um operador que antisimetriza um produto de N funções de um elétron e o normaliza:

$$\hat{A}(N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{p} (-1)^p \hat{P} \tag{7.20}$$

onde $\hat{P}$ é o operador permutação de qualquer número de coordenadas, e p é a paridade da permutação.

A título de esclarecimento notamos ainda que o operador $\hat{A}$ é frequentemente definido ainda de outra maneira, como

$$\hat{\mathcal{A}} = \frac{\hat{A}}{\sqrt{N!}} = \frac{1}{N} \sum_{p} (-1)^p \hat{P} \tag{7.21}$$

de forma a possuir a propriedade de idempotencia:

$$\hat{\mathcal{A}}^2 = \hat{\mathcal{A}} \tag{7.22}$$

4 - A TEORIA DE PERTURBAÇÕES: *Aplicação ao átomo de hélio* [1,2,3]

Uma maneira de introduzirmos quantitativamente o efeito da repulsão eletrônica no tratamento do átomo de hélio é de considerar o termo $\frac{1}{r_{12}}$ do Hamiltoniano, eq. 7.5, como uma *perturbação*

$$\hat{H}' = \frac{1}{r_{12}} \tag{7.23}$$

ao modelo simples da Sec. 1:

$$\hat{H}^0 = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{1}{2}\nabla^2(2) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} \qquad (7.24)$$

A teoria de perturbações foi brevemente introduzida no Cap. VI e uma dedução completa das fórmulas pode ser encontrada no Apêndice 10.

As autofunções de ordem zero, Ψ_i^0 são as soluções da equação:

$$\hat{H}^0\Psi_i^0 = E_i^0\Psi_i^0$$

Como o $\hat{H}^0$ da eq. 7.35 é separável em dois Hamiltonianos hidrogênicos, as Ψ_i^0 são simples produtos antisimetrizados de dois spin-orbitais hidrogênicos com $Z = 2$:

$$\Psi_i^0(1,2) = \hat{A}\left[\psi_{n\ell m m_s}(r_1,\theta_1,\phi_1,\xi_1)\psi_{n'\ell' m' m_s'}(r_2,\theta_2,\phi_2,\xi_2)\right)$$

Os autovalores E_i^0 não perturbados são, analogamente, soma dos autovalores hidrogênicos:

$$E_i^0 = -2\left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2}\right) \text{ hartrees}$$

Em particular, para o nível fundamental:

$$\Psi_1^0(1,2) = \hat{A}\left[1s\alpha(1)1s\beta(2)\right]$$

$$= \frac{8}{\pi} e^{-2(r_1+r_2)} \cdot \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right] \qquad (7.25)$$

e

$$E_1^0 = -4 \text{ hartrees}$$

A correção de ordem um à energia do nível fundamental é dada por

$$E_1^{(1)} = H_{11}' = \int \Psi_1^0(1,2)^* \frac{1}{r_{12}} \Psi_1^0(1,2) d\tau_1 d\tau_2 d\xi_1 d\xi_2$$

$$= \frac{64}{\pi^2}\int \frac{e^{-4(r_1+r_2)}}{r_{12}} d\tau_1 d\tau_2 \cdot \frac{1}{2}\int\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]^2 d\xi_1 d\xi_2 \qquad (7.26)$$

A integral sobre as funções de spin é facilmente calculada lembrando que as funções α e β são ortonormais, ou seja que:

$$\int \alpha^*(1)\beta(1)d\xi_1 = 0$$

$$\int \alpha^*(1)\alpha(1)d\xi_1 = 1 \qquad (7.27)$$

$$\int \beta^*(1)\beta(1)d\xi_1 = 1$$

Daí, verifica-se que:

$$\int\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]^2 d\xi_1 d\xi_2 = 2$$

e $\frac{1}{2}$ vezes esta integral é 1, de modo que o spin não afeta o valor da energia neste caso.

A integral sobre as coordenadas espaciais contém a distância intereletrônica r_{12}. No Apêndice 11 demonstra-se que:

$$\frac{Z^6}{\pi^2}\int\frac{e^{-2Z(r_1+r_2)}}{r_{12}}d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8}\,Z \text{ hartrees} \qquad (7.28)$$

Substituindo Z por 2 na integral (7.28) obtemos:

$$\frac{64}{\pi^2}\int\frac{e^{-4(r_1+r_2)}}{r_{12}}d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{4} \text{ hartrees}$$

Assim, finalmente

$$E_1^{(1)} = \frac{5}{4} \text{ hartrees} \qquad (7.29)$$

e a energia do nível fundamental do átomo de He, *correta até primeira ordem* é:

$$E_1 = E_1^0 + E_1^{(1)} = - 4 + \frac{5}{4} = - 2{,}75 \text{ hartrees}$$

$$= - 74{,}8 \text{ eV}$$

O êrro em relação ao valor experimental é de 5% aproximadamente.

Para o cálculo das correções de primeira ordem a função de onda e de segunda e terceira ordem à energia, são necessárias infinitas integrais de $\frac{1}{r_{12}}$ envolvendo o conjunto completo das autofunções do Hamiltoniano não perturbado. O problema é que para átomos (e moléculas), este conjunto contém, além dos níveis estacionários $E_1^0, E_2^0, \ldots$, todos os estados do contínuo. Assim, as correções à função de onda e as de ordem maior que um à energia são calculadas por outras vias mais práticas.

5 - O MÉTODO VARIACIONAL: Aplicação ao Átomo de Hélio [1,2,3]

O princípio variacional é a base de um dos métodos mais poderosos e mais utilizados em mecânica quântica. Pode ser exprimido da seguinte maneira:

Dada uma função de onda aproximada aceitável, o valor médio da energia calculado a partir desta função é sempre maior que a energia verdadeira do nível fundamental.

A demonstração do princípio variacional é muito simples: seja Ψ_{ap} uma função aproximada de um sistema e sejam $\Psi_1, \Psi_2, \ldots$ as autofunções corretas do Hamiltoniano do sistema correspondentes as energias verdadeiras $E_1, E_2, \ldots$:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \tag{7.30}$$

O valor médio da energia, calculado a partir de Ψ_{ap} é:

$$\langle E \rangle_{\Psi_{ap}} = \frac{\int \Psi_{ap}^* \hat{H} \Psi_{ap} d\tau}{\int \Psi_{ap}^* \Psi_{ap} d\tau} \tag{7.31}$$

Como as autofunções corretas Ψ_i formam um conjunto completo de funções, é sempre possível expandir (formalmente) a função Ψ_{ap} em termos de $\{\Psi_i\}$:

$$\Psi_{ap} = \sum_{i=1}^{\infty} C_i \Psi_i \tag{7.32}$$

Substituindo na eq. 7.31:

$$\langle E \rangle_{\Psi_{ap}} = \frac{\int (\sum_i C_i^* \Psi_i^*) \hat{H} (\sum_j C_j \Psi_j) d\tau}{\int (\sum_i C_i^* \Psi_i^*)(\sum_j C_j \Psi_j) d\tau}$$

$$= \frac{\sum\sum_{ij} C_i^* C_j \int \Psi_i^* \hat{H} \Psi_j d\tau}{\sum\sum_{ij} C_i^* C_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau} = \frac{\sum\sum_{ij} C_i^* C_j E_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau}{\sum\sum_{ij} C_i^* C_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau}$$

onde, na última etapa foi usada a eq. 7.30. As funções ψ_i e ψ_j não são necessariamente ortonormais.

Agora, se chamamos de E_1 a energia do nível fundamental, as energias $E_2, E_3, \ldots$ serão necessariamente maiores que E_1:

$$E_j \geqslant E_1$$

Substituindo todos os E_j pelo menor deles, E_1, obtemos:

$$< E >_{\Psi_{ap}} \geqslant \frac{E_1 \sum\limits_{ij}\sum C_i^* C_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau}{\sum\limits_{ij}\sum C_i^* C_j \int \Psi_i^* \Psi_j d\tau}$$

$$< E >_{\Psi_{ap}} \geqslant E_1 \tag{7.33}$$

que é o que se pretendia demonstrar.

O princípio variacional sugere um procedimento para resolver problemas de mecânica quântica:

(1) postular varios tipos de funções de ensaio

(2) calcular com cada uma delas o valor médio da energia

(3) escolher aquela que deu o valor mais baixo da energia, pressupondo que a função que dá o melhor valor da energia é a melhor função. Isto é geralmente verdadeiro.

Na aplicação do procedimento descrito acima se escolhe uma função de ensaio que contenha vários parâmetros arbitrários. O valor médio da energia é calculado em função dos parâmetros e minimizado em relação a eles. A função de ensaio com os parâmetros correspondentes ao mínimo de $< E >$ *é a melhor função de onda deste tipo.*

Para utilizar o método variacional na resolução do problema do átomo de hélio postulamos por exemplo uma função de ensaio espacial:

$$\Psi_{ap} = \frac{Z'^3}{\pi} e^{-Z'(r_1+r_2)} \tag{7.34}$$

onde Z' é um parâmetro arbitrário que, de acordo com o exposto na Sec. 1.3, deveria valer entre 1 e 2. A função de spin do sistema deverá tomar conta da antisimetria pois a função espacial (7.34) é simétrica. De acordo com o exposto na secção anterior:

$$\psi_{spin} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right]$$

O valor médio da energia é:

$$< E >_{\Psi_{ap}} = \frac{Z'^6}{\pi^2} \int e^{-Z'(r_1+r_2)} \left[- \frac{1}{2}(\nabla_1{}^2+\nabla_2{}^2) - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}\right]$$

$$e^{-Z'(r_1+r_2)}d\tau_1 d\tau_2 \qquad (7.35)$$

pois a função Ψ_{ap} está normalizada. É importante notar que o Hamiltoniano contém Z e não Z'. A integral de spin é 1.

É conveniente escrever o Hamiltoniano da maneira seguinte:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}(\nabla_1^2+\nabla_2^2) - \frac{Z'}{r_1} - \frac{Z'}{r_2} - \frac{(Z-Z')}{r_1} - \frac{(Z-Z')}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

e substituí-lo na integral (7.35). Assim:

$$\begin{aligned}
\langle E \rangle_{\Psi_{ap}} = & \frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-Z'r_1}\left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z'}{r_1}\right]e^{-Z'r_1}d\tau_1 \frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-2Z'r_2}d\tau_2 \\
& + \frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-Z'r_2}\left[-\frac{1}{2}\nabla_2^2 - \frac{Z'}{r_2}\right]e^{-Z'r_2}d\tau_2 \frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-2Z'r_1}d\tau_1 \\
& - (Z-Z')\frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-2Z'r_1}\left(\frac{1}{r_1}\right)d\tau_1 \frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-2Z'r_2}d\tau_2 \\
& - (Z-Z')\frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-2Z'r_2}\left(\frac{1}{r_2}\right)d\tau_2 \frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-2Z'r_1}d\tau_1 \\
& + \frac{Z'^6}{\pi^2}\int e^{-2Z'(r_1+r_2)}\left(\frac{1}{r_{12}}\right)d\tau_1 d\tau_2 \qquad (7.36)
\end{aligned}$$

A função $\sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}}\; e^{-Z'r_1}$ está normalizada, ou seja que:

$$\frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-2Z'r_1}d\tau_1 = 1$$

e é ainda autofunção do Hamiltoniano de um elétron no campo de um núcleo de carga Z':

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \frac{Z'}{r_1}\right)\left(\sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}}\; e^{-Z'r_1}\right) = -\frac{Z'^2}{2}\left(\sqrt{\frac{Z'^3}{\pi}}\; e^{-Z'r_1}\right)$$

Assim, o primeiro termo da eq. 7.36 se reduz a:

$$\frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-Z'r_1}\left[-\frac{Z'^2}{2}\right]e^{-Z'r_1}d\tau_1 \frac{Z'^3}{\pi}\int e^{-2Z'r_2}d\tau_2 = -\frac{Z'^2}{2}$$

e analogamente, o segundo termo é igual à mesma constante: $-\frac{Z'^2}{2}$. O terceiro e o quarto termos são iguais entre si:

$$- (Z-Z')\,\frac{Z'^3}{\pi}\iiint e^{-2Z'r_i}\,\frac{1}{r_i}\,r_i^2\,\mathrm{sen}\theta dr_i d\theta d\phi$$

$$= -\,\frac{(Z-Z')Z'^3}{\pi}\,4\pi\int_0^{\infty} r_i e^{-2Z'r_i} dr_i$$

$$= -\,4(Z-Z')Z'^3\,\frac{1}{(2Z')^2} = -\,(Z-Z')Z'$$

A integral do quinto termo é:

$$\frac{Z'^6}{\pi^2}\int e^{-2Z'(r_1+r_2)}\left(\frac{1}{r_{12}}\right)d\tau_1 d\tau_2 = \frac{5}{8}\,Z'$$

A dedução desta equação é longa, e está feita em detalhes no Apêndice 11:

Finalmente o valor médio da energia calculado com a função aproximada Ψ_{ap} é:

$$< E >_{\Psi_{ap}} = -\,Z'^2 - 2(Z-Z')Z' + \frac{5}{8}\,Z' = Z'^2 - 2ZZ' + \frac{5}{8}\,Z' \qquad (7.37)$$

A aplicação do princípio variacional requer que se ache o valor do parâmetro Z' que minimiza o valor médio da energia < E >:

$$\frac{d < E >}{dZ'} = 0 \qquad (7.38)$$

Derivando a expressão (7.37) com respeito a Z' e igualando a zero o resultado obtém-se:

$$Z' = Z - \frac{5}{16}. \qquad (7.39)$$

e, para o hélio

$$Z' = 1{,}6875$$

A melhor função de onda espacial do tipo da função ensaiada, para o átomo de hélio no nível fundamental é:

$$\Psi = \frac{(1{,}6875)^3}{\pi}\; e^{-1{,}6875(r_1+r_2)} \qquad (7.40)$$

A energia correspondente é obtida substituindo os valores de Z e Z' na eq. 7.37:

$$E = -2{,}8476 \text{ hartrees} = -77{,}5 \text{ eV}$$

O erro comparado com o valor experimental é da ordem de 2%.

6 - *MÉTODOS MAIS SOFISTICADOS* [3]

Utilizando um método de variação-perturbação desenvolido por Hylleraas [4], Sherr e Knight calcularam [5] as correções até a sexta ordem na função de onda e até a décima terceira ordem na energia, obtendo um resultado cujo erro é da ordem de 10^{-6}% na energia. A função espacial de Scherr e Knight é uma combinação linear de cem funções:

$$\psi_{ik\ell} = s^{i-k} u^{k-\ell} t^{\ell} \tag{7.41}$$

com.

$$s = r_1 + r_2$$
$$t = -r_1 + r_2$$
$$u = r_{12}$$

e i,k e ℓ são números inteiros. Estas funções são conhecidas sob o nome de termos de Kinoshita. Impõe-se ainda a condição de que ℓ seja par, para que a função espacial seja totalemnte simétrica com relação ao intercambio dos elétrons 1 e 2. Deste modo, a função de spin se factoriza e toma conta do requerimento de antisimetria.

Funções de onda mais práticas e compactas que a anterior, porém necessariamente menos precisas, podem ser obtidas por métodos puramente variacionais introduzindo, não só um pârametro (como na Sec. 5 deste capítulo), mas vários parâmetros arbitrarios a serem optimizados variacionalmente. Dentre as funções que se tem utilizado podemos citar, em particular a de Hylleraas:

$$\Psi(1,2) = N\left[e^{-\zeta r_1} e^{-\zeta r_2}(1 - b r_{12})\right] \tag{7.42}$$

que depende dos parâmetros ζ e b; e uma função mais complicada, também proposta por Hylleraas:

$$\Psi(1,2) = e^{-\zeta r_1} e^{-\zeta r_2} \sum_{ijk} C_{ijk} s^i t^j u^k \tag{7.43}$$

na qual os coeficientes C_{ijk} devem ser determinados variacionalmente. Com esta última função e introduzindo apenas seis termos na somatória, Hylleraas obteve uma energia apenas 0,0005 hartrees acima do valor exato.

O melhor valor de que se dispõe para a energia eletrônica não relativista do nível fundamental do átomo de hélio é o calculado por Schwartz [6]:

$$E_{nr} = -\ 2{,}903724377 \pm 0{,}00000001 \text{ hartree (He)}$$

A correção relativista à energia para o nível fundamental do átomo de hélio é 0,000060 hartrees. Esta, e outras correções menores (polarização de massa, corrimento de Lamb) podem ser calculadas pela teoria de perturbações. Adicionando-as ao valor E_{nr}, deve se obter o resultado experimental.

A energia do nível fundamental é a energia necessária para retirar os dois elétrons do núcleo:

$$E_{exp} = -\ (I_Z^{\ I} + I_Z^{\ II})$$

A maneira mais precisa de se determinar potenciais de ionização experimentalmente é a partir dos espectros, determinando o limite das séries espectrais. O primeiro potencial de ionização, $I_Z^{\ I}$ de todos os átomos é conhecido [7] com precisão de aproximadamente 0,0000005 hartrees. A maioria dos potenciais $I_Z^{\ II}$ também têm sido determinados. Entretanto, a medida que aumenta o estado de ionização do átomo, torna-se mais difícil o trabalho experimental e os dados são escassos [8].

É interessante notar que a teoria e a experiência se complementam particularmente bem nesta área. Os potenciais de ionização que podem ser medidos são os que correspondem a átomos neutros ou pouco ionizados. enquanto que os mais fáceis de calcular são os de íons com poucos elétrons. Assim por exemplo, para o átomo de berilio, o melhor resultado é *teórico experimental* [8]: os potenciais $I_Z^{\ I}$ e $I_Z^{\ II}$ são medidos, enquanto que $I_Z^{\ III}$ (correspondente à Be^{++}) e $I_Z^{\ IV}$ (correspondente a Be^{+++} que é um íon hidrogenoide) são calculados.

7 - *MODELO PARA ÁTOMOS MULTIELETRÔNICOS*

Quando o número de elétrons aumenta, o número de coordenadas intereletrônicas r_{ij} entre pares de elétrons aumenta rapidamente, e as funções que contém explicitamente as variáveis r_{ij} tornam-se logo impráticas [9].

7.1 - *O Modelo*

O modelo quântico mais comumente utilizado para átomos (e moléculas) é o de *orbitais atômicos de Hartree-Fock* que é uma extensão do modelo do átomo de hidrogênio à sistemas com mais de um elétron. Consiste em representar o átomo (ou a molécula) por um conjunto de orbitais $\{\psi_i\}$ que lhes são caracte-

rísticos e que estão ocupados por 0,1 ou 2 elétrons. Este é um modelo de partículas independentes. Escreve-se a função de onda total eletrônica como:

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det\{\phi_1(1)\phi_2(2)\ldots\phi_N(N)\} \tag{7.44}$$

em termos de spin-orbitais

$$\phi_i(1) = \psi_i(1) \begin{cases} \alpha(\xi_1) \\ \beta(\xi_1) \end{cases}$$

onde os orbitais $\psi_i(1)$ formam um conjunto ortonormal e são determinados variacionalmente.

7.2 - A *energia total eletrônica*

A energia total, para a função de onda aproximada $\Psi(1,2,\ldots,N)$ é dada pelo valor médio do operador $\hat{H}$:

$$< E > = \int \Psi \; \hat{H} \; \Psi d\tau \tag{7.45}$$

onde

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu} \sum_i \nabla^2(i) - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j} \sum \frac{1}{r_{ij}} \tag{7.46}$$

que é o Hamiltoniano completo não relativista. Substituindo $\hat{H}$ e Ψ na expressão para < E > e minimizando < E >:

$$\delta < E > = 0 \tag{7.47}$$

obtém-se um conjunto de equações integro-diferenciais que podem ser escritas na forma:

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \epsilon_i \psi_i(1) \tag{7.48}$$

Deste modo os orbitais variacionais $\psi_i(1)$ são as autofunções de um operador de um elétron, o *operador de Fock*, $\hat{F}(1)$, que pode ser considerado como um Hamiltoniano efetivo para cada elétron no seu ambiente. A forma do operador de Fock é discutida em detalhes no Apêndice 12. Ele é definido em termos das proprias autofunções ψ_i. Assim, a resolução da eq. 7.48 é feita por um pro-

cesso iterativo, até atingir a *autoconsistência*, ou seja até que as funções ψ_i utilizadas para definir $\hat{F}$ sejam realmente as autofunções de $\hat{F}$: é o *método do campo autoconsistente* (mais conhecido como SCF, do inglês self-consistent field).

As soluções *exatas* à eq. 7.48 são os *orbitais de Hartree-Fock* e só podem ser obtidos numericamente. Quando as soluções são aproximadas chamam-se *orbitais* SCF (ver Sec. 9).

É importante notar que a energia total, E, não é simplesmente a soma das energias orbitais, ε_i, de todos os elétrons. A energia de um átomo de N elétrons é igual a menos a soma dos potenciais de ionização *sucessivos* do átomo:

$$E = -\left(I_Z^{I} + I_Z^{II} + \ldots I_Z^{N-1}\right) \qquad (7.49)$$

ou seja, à energia liberada quando, a um núcleo de carga +Ne vão se adicionando *sucessivamente* os N elétrons. Entretanto, Koopmans demonstrou que a energia orbital ε_i pode ser interpretada como a energia de ionização de um elétron no orbital atômico i, *na presença* de todos os outros elétrons. É evidente então que a soma

$$E^0 = \sum_i \varepsilon_i \qquad (7.50)$$

é bem menor, em valor absoluto, que E, pois é muito mais fácil retirar um elétron de um átomo na presença dos outros elétrons do que quando o átomo já está ionizado. De fato, a soma das energias orbitais representa a energia de ordem zero, correspondente a um Hamiltoniano não perturbado, $\hat{H}^0$:

$$\hat{H}^0 = \sum_i \hat{F}(i) \qquad (7.51)$$

A energia E^0 representa apenas aproximadamente o 60% da energia total.

A energia total para sistemas em que cada orbital contém dois elétrons emparelhados ocupando o orbital cuja energia é ε_i, é dada pela expressão:

$$E = 2 \sum_i^{ocup} \varepsilon_i - \sum_i^{ocup} \sum_j^{ocup} (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad (7.52)$$

onde as somas se estendem a todos os orbitais atômicos ocupados, e

$$J_{ij} = \int \psi_i^*(1)\psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1)\psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2$$

e

$$K_{ij} = \int \psi_i^*(1)\psi_j^*(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \psi_i(2)\psi_j(1)d\tau_1 d\,\tau_2 \qquad (7.53)$$

Para sistemas com elétrons não emparelhados o problema é mais complicado porque, em geral, a função de onda não pode ser escrita na forma da eq. 7.44, sendo que requer uma combinação linear de determinantes de Slater.

7.3 - *Os orbitais*

É particularmente conveniente escolher os orbitais atômicos numa forma parecida à dos orbitais hidrogênicos, como produto de um harmônico esférico e uma função radial optimizada:

$$\psi_i(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}^{opt}(r)\; Y_{\ell m}(\theta,\phi) \qquad (7.54)$$

A vantagem disso é que eles podem receber os nomes 1s,2s,2p,... e serem classificados em ordem crescente de maneira análoga aos orbitais dos átomos hidrogenóides. Mais importante ainda, as regras de seleção envolvem os números quânticos ℓ e m característicos das funções angulares $Y_{\ell m}(\theta,\phi)$.

As funções radiais porém são escolhidas de diversas maneiras. Por que não utilizar simplesmente funções hidrogênicas, optimizando variacionalmente o Z_{ef}? Acontece que as integrais sobre o operador $\frac{1}{r_{12}}$ são complicadas, e que computacionalmente a situação piora muito a medida que aumenta o número quântico n. A procura de funções radiais que permitam a representação mais simples de funções de onda totais Ψ, e que facilitem os cálculos de propriedades atômicas (e moleculares) a partir dessas Ψ, ainda continua. Algumas das formas que se utilizam para $R_{n\ell}(r)$ serão analisadas na Sec. 10.

7.4 - *As Energias Orbitais*

Uma representação esquemática das energias orbitais de um átomo multieletrônico é dada na Fig. 7.3. A diferença mais importante com relação à distribuição dos níveis orbitais no átomo de hidrogênio é que, devido ao aparecimento dos termos de repulsão eletrônica, $\frac{1}{r_{ij}}$, no Hamiltoniano, as energias orbitais dependem do número quântico ℓ. Assim, por exemplo, os orbitais 2p que para o hidrogênio tinham exatamente a mesma energia que o 2s (desprezando o efeito spin-órbita), tem agora uma energia maior que a do 2s. Uma explicação intuitiva desta diferença pode ser achada na forma dos orbitais 2s e 2p: os elétrons em orbitais 2s tem maior penetração perto do núcleo e consequentemente sentem mais a atração da carga nuclear, o qual abaixa a sua energia em relação à dos elétrons em orbitais 2p.

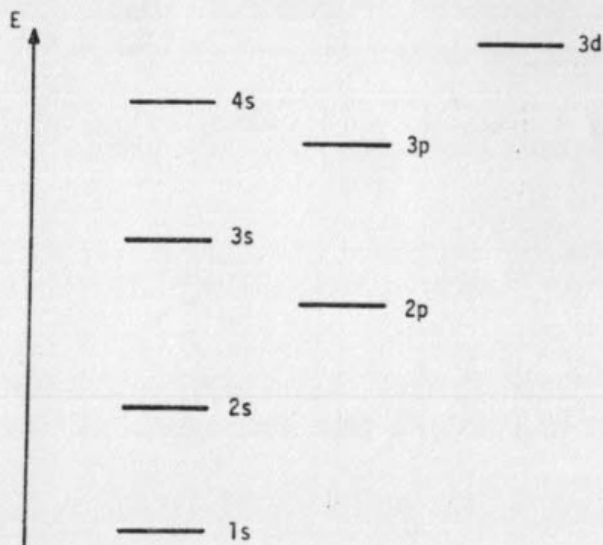



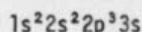
Fig. 7.3 - *Representação esquemática das energias orbitais de átomos multi-eletrônicos.*

A ordem dos níveis de energia da Fig. 7.3 é aproximadamente obedecida por todos os átomos. Porém quando as energias de dois orbitais são muito próximas, a ordem pode ser invertida, dependendo do átomo. Esta deve, em princípio, ser determinada para cada átomo, mediante cálculos muito precisos ou medições espectroscópicas [7].

8 - A TABELA PERIÓDICA

8.1 - *Configurações eletrônicas: Princípio de Aufbau.*

Denomina-se *configuração eletrônica* de um estado de um átomo ao conjunto de pares de números quânticos (n,ℓ), ou subníveis, dos orbitais ocupados. Por exemplo, o conjunto

$$1s^2 2s^2 2p^3 3s$$

representa uma configuração de um átomo ou íon de oito elétrons, na qual dois elétrons têm números quânticos $n=1$, $\ell=0$, dois têm $n=2, \ell=0$, três têm $n=2, \ell=1$ e um têm $n=3, \ell=0$.

A configuração do nível fundamental é determinada preenchendo os orbitais dos subníveis 1s, 2s, 2p,... por ordem de energia crescente, lembrando

que um orbital s é duplamente degenerado (as duas funções $s\alpha$ e $s\beta$ correspondem à mesma energia), um orbital p é seis vezes degenerado, um orbital d,dez, etc. Este procedimento se denomina de *Aufbau*.

Uma combinação na qual todos os subníveis ocupados contém o máximo número de elétrons chama-se *configuração de capa fechada*. (Na realidade deveria se dizer *subcapa* fechada, pois costuma-se também chamar de capa K do átomo ao conjunto de subníveis com n=1, capa L aos subníveis com n=2, etc.).

As configurações dos níveis fundamentais de todos os átomos da tabela periódica são dadas na Tabela 7.1. Elas foram determinadas a partir de dados de energias orbitais. As configurações que aparecem entre parênteses não são definitivas.

As configurações eletrônicas podem ser convenientemente representadas esquematicamente utilizando diagramas de energias orbitais. Por exemplo, para o átomo de lítio, a distribuição dos elétrons se representa como:

1s $\uparrow\downarrow$ 2s $\uparrow$

8.2 - Funções de onda

Dada a configuração, uma função razoavelmente boa pode ser escrita em forma de um único determinante de Slater, se a configuração é de capa fechada (níveis fundamentais de He,Be,Ne,Mg,...). Para o berilio, por exemplo:

$$\Psi_{Be} = \frac{1}{\sqrt{4!}} \det\{1s\alpha(1)1s\beta(2)2s\alpha(1)2s\beta(2)\}$$

Entretanto para os átomos cujo nível fundamental é de *capa aberta* a função de onda pode requerer uma combinação linear de determinantes, correspondentes às diversas possíveis combinações dos spin-orbitais.

O nível fundamental do átomo de Li é caracterizado pela configuração de capa aberta

$1s^2 2s$

e os spin-orbitais ocupados são:

$$1s\alpha, 1s\beta \text{ e } \begin{cases} 2s\alpha \\ \quad \text{ou} \\ 2s\beta \end{cases}$$

As correspondentes funções de onda são

TABELA 7.1

Configurações dos Níveis Fundamentais dos Átomos

Z	Átomo	Configuração
1	H	$1s$
2	He	$1s$
3	Li	He $2s$
4	Be	He $2s^2$
5	B	He $2s^2 2p$
6	C	He $2s^2 2p^2$
7	N	He $2s^2 2p^3$
8	O	He $2s^2 2p^4$
9	F	He $2s^2 2p^5$
10	Ne	He $2s^2 2p^6$
11	Na	Ne $3s$
12	Mg	Ne $3s^2$
13	Al	Ne $3s^2 3p$
14	Si	Ne $3s^2 3p^2$
15	P	Ne $3s^2 3p^3$
16	S	Ne $3s^2 3p^4$
17	Cl	Ne $3s^2 3p^5$
18	Ar	Ne $3s^2 3p^6$
19	K	Ar $4s$
20	Ca	Ar $4s^2$
21	Sc	Ar $4s^2 3d$
22	Ti	Ar $4s^2 3d^2$
23	V	Ar $4s^2 3d^3$
24	Cr	Ar $4s 3d^5$
25	Mn	Ar $4s^2 3d^5$
26	Fe	Ar $4s^2 3d^6$
27	Co	Ar $4s^2 3d^7$
28	Ni	Ar $4s^2 3d^8$
29	Cu	Ar $4s 3d^{10}$
30	Zn	Ar $4s^2 3d^{10}$
31	Ga	Ar $4s^2 3d^{10} 4p$
32	Ge	Ar $4s^2 3d^{10} 4p^2$
33	As	Ar $4s^2 3d^{10} 4p^3$
34	Se	Ar $4s^2 3d^{10} 4p^4$
35	Br	Ar $4s^2 3d^{10} 4p^5$
36	Kr	Ar $4s^2 3d^{10} 4p^6$
37	Rb	Kr $5s$
38	Sr	Kr $5s^2$
39	Y	Kr $5s^2 4d$
40	Zr	Kr $5s^2 4d^2$
41	Nb	Kr $5s 4d^4$
42	Mo	Kr $5s 4d^5$
43	Te	Kr $5s^2 5d^5$
44	Ru	Kr $5s 4d^7$
45	Rh	Kr $5s 4d^8$
46	Pd	Kr $4d^{10}$
47	Ag	Kr $5s 4d^{10}$
48	Cd	Kr $5s^2 4d^{10}$
49	In	Kr $5s^2 4d^{10} 5p$
50	Sn	Kr $5s^2 4d^{10} 5p^2$
51	Sb	Kr $5s^2 4d^{10} 5p^3$
52	Te	Kr $5s^2 4d^{10} 5p^4$
53	I	Kr $5s^2 4d^{10} 5p^5$
54	Xe	Kr $5s^2 4d^{10} 5p^6$
55	Cs	Xe $6s$
56	Ba	Xe $6s^2$
57	La	Xe $6s^2 5d$
58	Ce	Xe $(6s^2 4f 5d)$
59	Pr	Xe $(6s^2 4f^3)$
60	Nd	Xe $6s^2 4f^4$
61	Pm	Xe $(6s^2 4f^5)$
62	Sm	Xe $6s^2 4f^6$
63	Eu	Xe $6s^2 4f^7$
64	Gd	Xe $6s^2 4f^7 5d$
65	Tb	Xe $(6s^2 4f^9)$
66	Dy	Xe $(6s^2 4f^{10})$
67	Ho	Xe $(6s^2 4f^{11})$
68	Er	Xe $(6s^2 4f^{12})$
69	Tm	Xe $6s^2 4f^{13}$
70	Yb	Xe $6s^2 4f^{14}$
71	Lu	Xe $6s^2 4f^{14} 5d$
72	Hf	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^2$
73	Ta	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^3$
74	W	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^4$
75	Re	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^5$
76	Os	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^6$
77	Ir	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^7$
78	Pt	Xe $6s 4f^{14} 5d^9$
79	Au	Xe $6s 4f^{14} 5d^{10}$
80	Hg	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10}$
81	Tl	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p$
82	Pb	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$
83	Bi	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^3$
84	Po	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^4$
85	At	Xe $(6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^5)$
86	Rn	Xe $6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^6$
87	Fr	Rn $(7s)$
88	Ra	Rn $7s^2$
89	Ac	Rn $7s^2 6d$
90	Th	Rn $7s^2 6d^2$
91	Pa	Rn $(7s^2 5f^2 6d)$
92	U	Rn $7s^2 5f^3 6d$
93	Np	Rn $(7s^2 5f^4 6d)$
94	Pu	Rn $(7s^2 5f^6)$
95	Am	Rn $(7s^2 5f^7)$
96	Cm	Rn $(7s^2 5f^7 6d)$
97	Bk	Rn $(7s^2 5f^9)$
98	Cf	Rn $(7s^2 5f^{10})$
99	Es	Rn $(7s^2 5f^{11})$
100	Fm	Rn $(7s^2 5f^{12})$
101	Md	Rn $(7s^2 5f^{13})$
102	No	Rn $(7s^2 5f^{14})$
103	Lw	Rn $(7s^2 5f^{14} 6d)$

$$\Psi_\alpha = \frac{1}{\sqrt{3!}} \det \{1s\alpha(1)1s\beta(2)2s\alpha(3)\}$$

e

$$\Psi_\beta = \frac{1}{\sqrt{3!}} \det \{1s\alpha(1)1s\beta(2)2s\beta(3)\}$$

Como a energia não depende do valor do número quântico m_s (nem mesmo incluindo o efeito spin-órbita) ambas funções correspondem ao mesmo nível de energia, o qual é duplamente degenerado. Cada uma delas representa um dos estados. Apesar do nível fundamental do átomo de Li corresponder a uma configuração de capa aberta, só um determinante de Slater é necessário para formar a função de onda.

A configuração do nível fundamental do C,

$1s^2 2s^2 2p^2$

dá origem à *quinze* estados, porque são quinze maneiras de escolher os dois spin orbitais do tipo p. Intuitivamente é razoável pensar que os estados:

1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ ↑ — e 1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑ — ↑

possuem a mesma energia. Porém não é evidente que colocando dois elétrons num mesmo orbital 2p, por exemplo:

1s ↑↓ 2s ↑↓ 2p ↑↓ — —

o estado resultante corresponda à mesma energia eletrônica. Com efeito, verifica-se que as energias destes estados não são as mesmas e que uma determinada configuração pode dar origem a vários níveis de energia. O problema será discutido com mais detalhes depois de introduzirmos os *termos espectroscópicos*.

É importante notar que o desdobramento dos níveis de uma mesma configuração resulta da introdução explícita dos têrmos de repulsão eletrônica $\frac{1}{r_{ij}}$ no Hamiltoniano. Se o Hamiltoniano for aproximado de alguma maneira que modifique o potencial e o transforme num campo central, $V_{ef}(r)$, a cada configuração corresponderá *uma* energia. No método de Hartree-Fock, o Hamiltoniano que se utiliza é o Hamiltoniano completo não relativista, sendo que a aproximação é feita na *forma* da função de onda.

Os distintos níveis de energia correspondentes a uma configuração po-

dem ser classificados de acordo com a sua simetria em relação aos operadores $\hat{L}^2$, $\hat{S}^2$ e $\hat{J}^2$. Na secção seguinte estudaremos uma maneira geral de classificá-los para qualquer configuração de qualquer átomo.

9 - TERMOS ESPECTROSCÓPICOS

9.1 - *Determinação de L,S,J e M_j para um átomo multieletrônico.*

O estado em que um átomo multieletrônico se encontra pode ser convenientemente caracterizado indicando

(1) a configuração eletrônica

(2) um símbolo, chamado termo espectroscópico, cuja forma geral é

$$^{2S+1}L_j \quad . \tag{7.55}$$

onde L é o mesmo número quântico de momento angular orbital total correspondente ao momento angular orbital $\vec{L}$,

$$\vec{L} = \sum_{i}^{N} \vec{\ell}_i , \tag{7.56}$$

S é o número quântico de spin total correspondente a

$$\vec{S} = \sum_{i}^{N} \vec{s}_i \tag{7.57}$$

e J é o número quântico de momento angular total correspondente a

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{7.58}$$

A quantidade 2S+1 é chamada *multiplicidade*. Quando L≥S, a multiplicidade corresponde ao número de possíveis valores de J diferentes associados ao mesmo par L,S. Os 2S+1 níveis de energia, todos muito próximos em comparação com as separações entre diferentes L,S, formam um *multiplete*. É importante notar que esta definição da palavra "multiplete" difere da dos espectroscopistas, para os quais um multiplete é um conjunto de linhas muito próximas no espectro.

Para poder determinar os termos espectroscópicos que se originam de uma dada configuração é preciso fazer as somas vetorias acima. No Cap. V vimos que, se quisermos interpretar os momentos angulares orbitais e de spin clàssicamente, devemos supor que estes só podem estar orientados de modo que

as suas projeções sobre o eixo Z tenham determinados valores. Por exemplo, a projeção sobre o eixo Z do momento angular $\vec{\ell}_1$ caracterizado pelo número quântico ℓ_1, só pode valer $0, \pm 1, \ldots, \pm\ell_1$. Assim sendo, as combinações de qualquer par destes vetores ficam restritas: demonstra-se que o número quântico do vetor $\vec{\ell}$ resultante de acoplar $\vec{\ell}_1$ e $\vec{\ell}_2$ só pode valer

$$|\ell_1-\ell_2|, \quad |\ell_1-\ell_2|+1, \ldots, \ \ell_1+\ell_2 \tag{7.59}$$

Para átomos com N elétrons, deverão ser combinados N vetores $\vec{\ell}_i$. Na prática, podemos esquecer dos vetores e combinar apenas os números quânticos ℓ_i, de dois em dois, observando a regra (7.59):

$$\ell_1,\ell_2 \begin{cases} |\ell_1-\ell_2| \xrightarrow{\ell_3} \begin{cases} ||\ell_1-\ell_2|-\ell_3| \xrightarrow{\ell_4} \{ \\ ||\ell_1-\ell_2|-\ell_3|+1 \xrightarrow{\ell_4} \{ \\ \vdots \\ |\ell_1-\ell_2|+\ell_3 \xrightarrow{\ell_4} \{ \end{cases} \\ \\ |\ell_1-\ell_2|+1 \xrightarrow{\ell_3} \begin{cases} ||\ell_1-\ell_2|+1-\ell_3| \xrightarrow{\ell_4} \{ \\ ||\ell_1-\ell_2|+1-\ell_3|+1 \xrightarrow{\ell_4} \{ \\ \vdots \\ |\ell_1-\ell_2|+1+\ell_3 \xrightarrow{\ell_4} \{ \end{cases} \\ \vdots \\ \ell_1+\ell_2 \xrightarrow{\ell_3} \begin{cases} |\ell_1+\ell_2-\ell_3| \xrightarrow{\ell_4} \{ \\ |\ell_1+\ell_2-\ell_3|+1 \xrightarrow{\ell_4} \{ \\ \vdots \\ |\ell_1+\ell_2+\ell_3| \xrightarrow{\ell_4} \{ \end{cases} \end{cases} ,$$

A combinação dos $\vec{s}_i$, é feita da mesma maneira, assim como também a dos vetores $\vec{L}$ e $\vec{S}$ totais. Para estes últimos, o resultado é um vetor $\vec{J}$ cujos possíveis números quânticos são:

$$|L-S|, \ |L-S| + 1, \ \ldots, \ L+S$$

havendo em total

$$|(L+S) - (|L-S|)| + 1 = 2S+1$$

possíveis valores.

Finalmente, para um certo par de valores de L e S, e uma vez escolhido um dos valores de J, temos o termo espectroscópico

$$^{2S+1}L_J$$

cuja degenerescência é dada pelo número de possíveis valores de M_j,

$$0, \pm 1, \ldots, \pm J$$

9.2 - *Termos espectroscópicos da configuração 1s2s do hélio*

Aplicaremos, à continuação, estes conceitos a um exemplo simples, a configuração 1s2s do primeiro estado excitado do átomo de hélio. Temos:

$$\ell_1 = 0, \ s_1 = \frac{1}{2}, \ \ell_2 = 0, \ s_2 = \frac{1}{2}$$

Assim:

$$L=0 \quad \text{e} \quad S = \begin{cases} \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0 \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \end{cases}$$

Os possíveis valores de J são:

$$L+S = \begin{cases} 0 \\ 1 \end{cases}$$

Os símbolos que se utilizam para os diferentes valores de L são os mesmos que para funções de um elétron (s,p,d,...):

valor de L	0	1	2	3	...
símbolo	S	P	D	F	...

A configuração 1s2s do átomo de hélio dá origem aos seguintes termos espectroscópicos:

$^3S_1$ e $^1S_0$

É importante tomar cuidado para não confundir o símbolo S do spin total com o símbolo S correspondente à L=0. Notamos ainda que o termo $^3S_1$ *não é* um triplete no sentido da definição dada acima, pois lhe corresponde só um valor de J; a quantidade 2S+1 indica a multiplicidade somente se $L \geq S$.

O termo $^3S_1$ é triplemente degenerado: os três valores do número quântico de projeção do momento angular J=1 sobre o eixo z,

$$M_J = -1, 0, 1$$

definem três estados diferentes do sistema, os quais, na ausência de um campo magnético externo, têm a mesma energia.

O termo $^1S_0$ é não degenerado. Em total são então quatro estados diferentes do átomo, três com a energia do $^3S_1$ e um com a energia do $^1S_0$.

Este fato não deveria nos surpreender pois existem quatro maneiras diferentes de arrumar dois elétrons nos orbitais 1s e 2s:

1s	2s	M_L	M_S	Função
↑	↑	0	1	$\hat{A}\{1s\alpha(1)2s\alpha(2)\}$
↓	↓	0	-1	$\hat{A}\{1s\beta(1)2s\beta(2)\}$
↑	↓	0	0	$\hat{A}\{1s\alpha(1)2s\beta(2)\}$
↓	↑	0	0	$\hat{A}\{1s\beta(1)2s\alpha(2)\}$

Quais as funções de onda correspondentes ao triplete e quais ao singlete?

As duas primeiras só podem pertencer ao triplete pois tem M_S= 1 e -1 respectivamente. Para as duas últimas porém é necessário fazer combinações lineares apropriadas. Demonstra-se [10] que as funções de onda da configuração 1s2s do hélio podem ser escolhidas na forma seguinte:

$$\left[1s(1)2s(2) - 2s(1)1s(2)\right]\begin{cases}\alpha(1)\alpha(2)\\ \beta(1)\beta(2)\\ \alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\end{cases} \qquad (7.60)$$

para o triplete, ^3S, e

$$\left[1s(1)2s(2) + 2s(1)1s(2)\right]\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right] \qquad (7.61)$$

para o singlete, ^1S, (ver exercícios 10 e 11).

9.3 - *Ortohélio e Parahélio*

Uma consequência interessante da existência de dois termos espectroscópicos ^1S e ^3S para a primeira configuração excitada do átomo de hélio é o aparecimento de dois grupos de linhas no espectro as quais aparentemente não estão relacionadas entre si. Os primeiros níveis de energia e as transições permitidas pelas regras de seleção:

$$\Delta s = 0$$
$$\Delta \ell = \pm 1$$
$$\Delta j = 0, \pm 1 \text{ com } j=0 \not\rightarrow j=0$$

estão representados na Fig. 7.4. Observamos duas séries de transições,

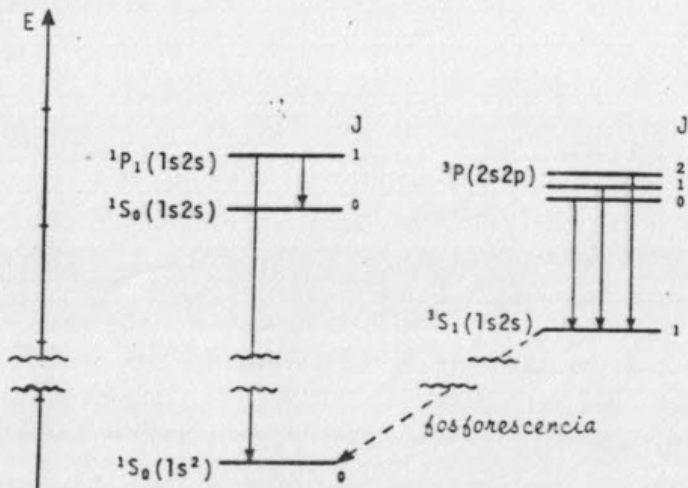



Fig. 7.4 - *Níveis de energia e transições do He.*

uma entre tripletes e outra entre singletes e que os dois sistemas não se combinam. Pensava-se originalmente que existiam dois tipos de hélio, o *orto-*

hélio caracterizado pelo conjunto de transições entre tripletes e o *parahélio* cujo espectro dava as transições entre singletes. O estado ^3S é um estado metaestável que decai lentamente para o ^1S: enquanto a meia vida de um estado excitado é da ordem de 10^{-8} segundos, a de um estado metaestável é de 10^{-3} segundos. O decaimento rápido chama-se *fluorescencia*, o lento, *fosforescencia*.

9.4 - *Porque* L, S, J, M_J?

O Hamiltoniano eletrônico de um átomo de N elétrons, se desprezarmos os efeitos relativistas e a polarização de massa, e na ausência de campos magnéticos externos é:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla^2(i) - \sum_i \frac{Z}{r_i} + \sum_{i<j}\sum \frac{1}{r_{ij}} \tag{7.62}$$

em unidades atômicas. Se desejamos encontrar as suas autofunções e caracterizá-las da maneira mais completa possível, temos de procurar um conjunto de operadores que admitam simultaneamente as mesmas autofunções. Com efeito, se uma função Ψ_i é autofunção do Hamiltoniano $\hat{H}$ e se ainda existe outro operador $\hat{O}$ tal que

$$\hat{O}\Psi_i = o\Psi_i$$

o autovalor o serve para caracterizar a função Ψ_i. Por exemplo, consideremos a função

$$2p'\alpha$$

do átomo de hidrogênio. Ela é simultaneamente autofunção de $\hat{H}$, $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$:

$$\begin{aligned}
\hat{H}(2p'\alpha) &= -\frac{1}{8}(2p'\alpha) \\
\hat{L}^2(2p'\alpha) &= 2\,(2p'\alpha) \\
\hat{L}_z(2p'\alpha) &= 1\,(2p'\alpha) \\
\hat{S}^2(2p'\alpha) &= \frac{3}{4}(2p'\alpha) \\
\hat{S}_z(2p'\alpha) &= \frac{1}{2}(2p'\alpha)
\end{aligned} \tag{7.63}$$

Assim, de todas as autofunções de $\hat{H}$ correspondentes ao autovalor $-\frac{1}{8}$, os operadores $\hat{L}^2$, $\hat{L}_z$ e S_z caracterizam uma, neste caso a função $2p'\alpha$:

$$n=2 \begin{cases} 2p \begin{cases} 2p' & \begin{cases} 2p'\alpha \\ 2p'\beta \end{cases} \\ 2p^0 & \begin{cases} 2p^0\alpha \\ 2p^0\beta \end{cases} \\ 2p^{-1} & \begin{cases} 2p^{-1}\alpha \\ 2p^{-1}\beta \end{cases} \end{cases} \\ 2s \quad\; 2s \quad \begin{cases} 2s\alpha \\ 2s\beta \end{cases} \end{cases}$$

$$\hat{H} \qquad \hat{L}^2 \qquad \hat{L}_z \qquad \hat{S}_z$$

A condição para que uma função seja autofunção de dois operadores é que eles comutem. Assim, devemos procurar *conjuntos de operadores que comutem com o Hamiltoniano e também entre si.* É fácil verificar [10] que o Hamiltoniano da eq. 7.62 comuta com os operadores $\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, \hat{J}_z, \hat{L}_z, \hat{S}_z$ e que $\hat{L}^2$ e $\hat{S}^2$ comutam com os quatros seguintes. Entretanto $\hat{J}^2$ comuta com $\hat{J}_z$ mas não com $\hat{L}_z$ e $\hat{S}_z$, sendo que estes últimos comutam entre si. Analisando a situação, chega-se à conclusão de que é possível escolher dois conjuntos:

$$\left\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{L}_z, \hat{S}_z\right\}$$

ou

$$\left\{\hat{L}^2, \hat{S}^2, \hat{J}^2, J_z\right\}$$

Ao primeiro correspondem funções de onda $\Psi_{n\ell m m_s}$; ao segundo, as $\Psi_{\ell s j m_j}$.

Acontece porém que, se ao Hamiltoniano da eq. 7.62, se acrescenta o termo de acoplamento spin-órbita, os operadores $\hat{L}_z$ e $\hat{S}_z$ deixam de comutar com o Hamiltoniano. Assim é conveniente escolher o segundo conjunto de operadores.

Resumindo, a situação pode ser representada graficamente como na Fig. 7.5.

Para átomos pesados o têrmo de acoplamento spin-órbita passa a ser maior que o de repulsão coulombiana. Assim os vetores $\vec{\ell_i}$ e $\vec{s_i}$ de cada átomo se acoplam primeiro entre si formando um novo vetor $\vec{j_i}$. A soma de todos os $\vec{j_i}$ é o $\vec{J}$ total. Ou seja:

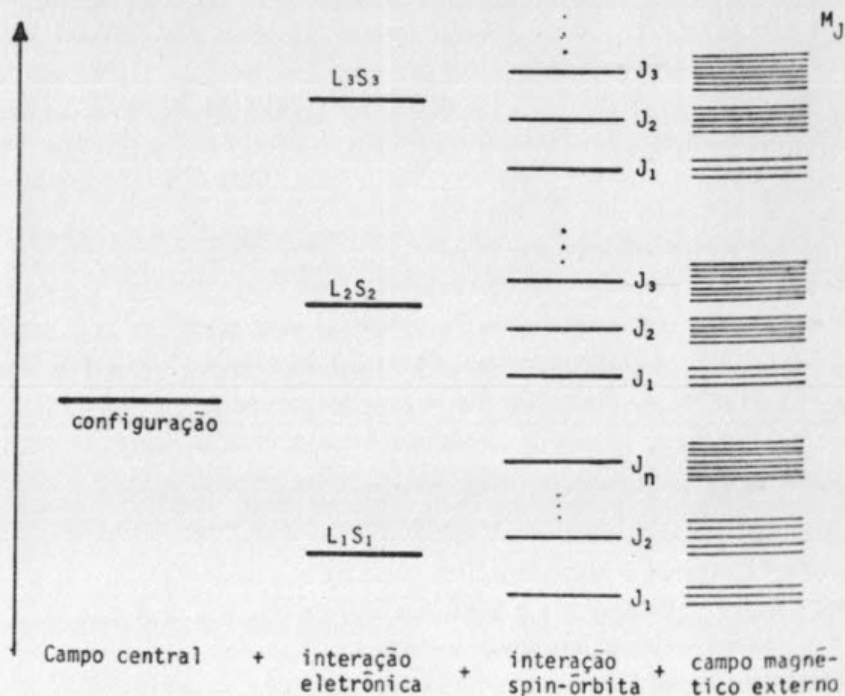



Fig. 7.5 - *Desdobramento dos níveis de uma configuração em acoplamento Russell-Saunders.*

$$\vec{j}_i = \vec{\ell}_i + \vec{s}_i$$

$$\vec{J} = \sum_i \vec{j}_i$$

Este esquema recebe o nome de *acoplamento j-j*. O dos átomos leves, representado na Fig. 7.5 é chamado de *acoplamento Russell-Saunders*. Em geral, para átomos pesados a situação é intermediária entre a de Russell-Saunders e a j-j.

9.5 - *Acoplamento de momentos angulares orbitais para elétrons equivalentes.*

Consideremos a configuração $1s^2$ do átomo de hélio e determinemos os termos espectroscópicos correspondentes.

Como no caso da configuração 1s2s analisada anteriormente, temos

$$\ell_1 = \ell_2 = 0$$

$$s_1 = s_2 = \frac{1}{2}$$

ou seja que poderiamos esperar obter o mesmo resultado que antes: $^3S_1$ e $^1S_0$.

Porém, se tentarmos escrever as diferentes maneiras de arrumar os dois elétrons chegamos a conclusão de que existe só uma:

$$1s \;\; \uparrow\downarrow \qquad M_L = 0 \qquad M_S = 0 \qquad \Psi = A\{1s\alpha(1)1s\beta(2)\}$$

Isto é devido ao princípio de exclusão de Pauli, e acontece porque os dois elétrons ocupam o mesmo orbital. O termo espectroscópico é:

$$^1S_0$$

É fácil verificar que sempre que houver subcamadas completas ($p^6, d^{10}, \ldots$) o termo espectroscópico é $^1S_0$.

Quando as subcamadas são incompletas porém o problema se complica notavelmente. O exemplo clássico é a determinação dos termos da configuração p^2. O procedimento é descrito no Apêndice 13.

Na prática estes resultados estão tabelados para todas as configurações com elétrons equivalentes, de interesse (Tabela 7.2).

TABELA 7.2

Termos Espectroscópicos de Configurações com Elétrons Equivalentes.

Configuração	Termos*
$s^2; p^6; d^{10}$	^1S
$p; p^5$	^2P
$p^2; p^4$	$^3P, {}^1D, {}^1S$
p^3	$^4S, {}^2D, {}^2P$
$d; d^9$	^2D
$d^2; d^8$	$^3F, {}^3P, {}^1G, {}^1D, {}^1S$
$d^3; d^7$	$^4F, {}^4P, {}^2H, {}^2G, {}^2F, {}^2D(2), {}^2P$
$d^4; d^6$	$^5D, {}^3H, {}^3G, {}^3F(2), {}^3D, {}^3P(2), {}^1I, {}^1G(2), {}^1F, {}^1D(2), {}^1S(2)$
d^5	$^6S, {}^4G, {}^4F, {}^4D, {}^4P, {}^2I, {}^2H, {}^2G(2), {}^2F(2), {}^2D(3), {}^2P, {}^2S$

* Os termos estão colocados em ordem de energia crescente.

** O número (2) indica que existem dois acoplamentos que correspondem ao mesmo termo espectroscópico.

É interessante notar que o resultado é o mesmo para p^1 que para p^5, para p^2 que para p^4,..., ou seja para uma subcamada contendo N elétrons que para uma subcamada contendo N_{max}-N elétrons.

9.6 - *Regras de Hund* [11]

O ordenamento dos níveis de energia correspondentes aos termos de uma configuração depende das interações eletrostáticas e magnéticas no átomo ou molécula. As regras de Hund são um guia simples, empírico que permite ordenar os níveis sem se precisar analisar essas interações.

(1) Dada uma certa configuração e multiplicidade, o termo de *maior multiplicidade* é o de menor energia.

(2) Dada uma certa configuração e multiplicidade, o termo de *maior momento angular* é o de menor energia.

(3) Dada uma certa configuração, multiplicidade e momento angular, o nível de *menor momento angular total* $\vec{J}$ é o de menor energia se a configuração corresponde a uma subcamada com menos da metade do número máximo de elétrons, e é o de maior energia no caso contrário.

O cumprimento das regras pode ser verificado analisando a Tabela 7.2.

Tradicionalmente, a primeira regra de Hund tem sido interpretada da maneira seguinte: se dois elétrons tem spins paralelos (triplete), eles devem ocupar orbitais diferentes e, consequentemente, regiões do espaço diferentes; assim, a energia de repulsão entre eles é menor do que se tivessem spins opostos, porque neste caso poderiam ocupar o mesmo orbital.

Esta explicação não é, porém, conveniente, nem é verdadeira. Cálculos [11] do valor médio da repulsão eletrônica $< \frac{1}{r_{12}} >$ para vários sistemas utilizando boas funções de onda, mostram o efeito inverso, i.e., a repulsão é *maior* no triplete do que no singlete. O fator dominante que abaixa a energia do triplete com relação à do singlete é um aumento na atração dos núcleos pelos elétrons, $< - \frac{Z}{r} >$.

A maior atração resulta numa contração do átomo, os elétrons tem de se aproximar mais do núcleo e, consequentemente, um do outro, e a energia de repulsão entre eles aumenta.

Com relação à segunda regra de Hund, se os dois elétrons tem momentos angulares paralelos podemos imaginá-los circulando na mesma direção em volta do núcleo. Assim a probabilidade de um encontro é pequena, enquanto que se a circulação fosse em direções opostas ela seria muito maior levando a uma repulsão eletrônica maior e a uma energia total também maior.

10 - FUNÇÕES RADIAIS PARA ORBITAIS ATÔMICOS

10.1 - *Funções de Tipo Slater*

Para átomos, Slater propos a utilização de funções da forma

$$S_{n\ell}(r) = (2\xi)^{n+\frac{1}{2}}\left[(2n)!\right]^{-1/2} r^{n-1}e^{-\xi r} \tag{7.64}$$

as quais são atualmente chamadas *funções de tipo Slater* (STO's); o expoente ξ é característico do orbital e é igual ao quociente entre a carga nuclear efetiva e o número quântico principal:

$$\xi = \frac{Z_{ef}}{n_{ef}} = \frac{Z-\zeta}{n_{ef}}$$

onde ζ é a *constante de blindagem*. O parâmetro ξ deve ser determinado variacionalmente. Quando Slater propos os STO's em 1930, formulou simultaneamente uma série de regras empíricas para a determinação aproximada de ζ e de n_{ef} sem necessidade de cálculos: estas são conhecidas como *regras de Slater* ou *regras de constantes de blindagem*. Posteriormente os valores de ξ foram calculados variacionalmente para o estado fundamental de todos os átomos neutros até Ru [13] utilizando o método SCF. Se bem é notável a concordância com os resultados empíricos de Slater, já não há motivo para continuar utilizando estes últimos. Os valores de ξ de Clementi e Raimondi estão tabelados a continuação (Tabela 7.3).

É interessante notar que ξ é em geral, um pouco maior para o orbital 2s que para o 2p, indicando que a carga efetiva nuclear que age sobre um elétron que ocupa um orbital 2s é maior do que a que age sobre um elétron no orbital 2p. Este ponto está de acordo com o fato já notado na Sec. 7.4 de que a energia do orbital 2s é menor (mais negativa) que a do 2p.

Os STO's não possuem nós e, consequentemente não podem, isoladamente, representar os orbitais atômicos exceto o primeiro de cada tipo angular: 1s,2p,3d,4f,... . Assim, eles são sempre utilizados na forma de combinações lineares.

10.2 - *Orbitais de Hartree-Fock*

As funções radiais mais comumente empregadas para átomos são combinações lineares de STO's com diferentes expoentes ξ_i:

$$R_{n\ell}(r) = \sum_{i}^{m} S_{n\ell i}(r)a_{n\ell i} \tag{7.65}$$

TABELA 7.3

Valores SCF para os expoentes ξ dos STO's de átomos neutros no seu estado fundamental.

	Z	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p
He	2	1.6875							
Li	3	2.6906	0.6396						
Be	4	3.6848	0.9560						
B	5	4.6795	1.2881	1.2107					
C	6	5.6727	1.6083	1.5679					
N	7	6.6651	1.9237	1.9170					
O	8	7.6579	2.2458	2.2266					
F	9	8.6501	2.5638	2.5500					
Ne	10	9.6421	2.8792	2.8792					
Na	11	10.6259	3.2857	3.4009	0.8358				
Mg	12	11.6089	3.6960	3.9129	1.1025				
Al	13	12.5910	4.1068	4.4817	1.3724	1.3552			
Si	14	13.5745	4.5100	4.9725	1.6344	1.4284			
P	15	14.5578	4.9125	5.4806	1.8806	1.6288			
S	16	15.5409	5.3144	5.9885	2.1223	1.8273			
Cl	17	16.5239	5.7152	6.4966	2.3561	2.0387			
Ar	18	17.5075	6.1152	7.0041	2.5856	2.2547			
K	19	18.4895	6.5031	7.5136	2.8933	2.5752	0.8738		
Ca	20	19.4730	6.8882	8.0207	3.2005	2.8861	1.0995		
Sc	21	20.4566	7.2868	8.5273	3.4466	3.1354	1.1581	2.3733	
Ti	22	21.4409	7.6883	9.0324	3.6777	3.3679	1.2042	2.7138	
V	23	22.4256	8.0907	9.5364	3.9031	3.5950	1.2453	2.9943	
Cr	24	23.4138	8.4919	10.0376	4.1226	3.8220	1.2833	3.2522	
Mn	25	24.3957	8.8969	10.5420	4.3393	4.0364	1.3208	3.5094	
Fe	26	25.3810	9.2995	11.0444	4.5587	4.2593	1.3585	3.7266	
Co	27	26.3668	9.7025	11.5462	4.7741	4.4782	1.3941	3.9518	
Ni	28	27.3526	10.1063	12.0476	4.9870	4.6950	1.4277	4.1765	
Cu	29	28.3386	10.5099	12.5485	5.1981	4.9102	1.4606	4.4002	
Zn	30	29.3245	10.9140	13.0490	5.4064	5.1231	1.4913	4.6261	
Ga	31	30.3094	11.2995	13.5454	5.6654	5.4012	1.7667	5.0311	1.5554
Ge	32	31.2937	11.6824	14.0411	5.9299	5.6712	2.0109	5.4171	1.6951
As	33	32.2783	12.0635	14.5368	6.1985	5.9499	2.2360	5.7928	1.8623
Se	34	33.2622	12.4442	15.0326	6.4678	6.2350	2.4394	6.1590	2.0718
Br	35	34.2471	12.8217	15.5282	6.7395	6.5236	2.6382	6.5197	2.2570
Kr	36	35.2316	13.1990	16.0235	7.0109	6.8114	2.8289	6.8753	2.4423

onde as constantes $a_{n\ell i}$ são determinadas variacionalmente pelo método SCF. Se a dimensão m da base tende a infinito, as funções da Eq. 7.65 são os *orbitais de Hartree-Fock.*

10.3 - Orbitais SCF com Base Mínima

O método de Roothaan para aproximar as soluções das equações de Hartree-Fock tem tido sucesso devido a que é possível obter resultados úteis com um número relativamente pequeno de funções de base. De interesse particular são aquelas aproximações que podem ser expressas com a base mais pequena possível. Por exemplo, para o átomo de fluor na configuração $1s^2 2s^2 2p^5$, uma aproximação SCF requer, no mínimo, dois STO's para representar os orbitais 1s e 2s e um STO para representar o orbital 2p. O resultado são os *orbitais SCF de base mínima.* Se bem constituem aproximações muito cruas, nelas estão baseados os métodos semiempíricos utilizados no estudo da estrutura eletrônica de moléculas grandes. Os valores das energias obtidas para alguns átomos com funções SCF de base mínima são dados na Tabela 7.4. Pode-se ver que as diferenças com as energias de Hartree-Fock são relativamente grandes, aumentando de 19 kcal/mol para o B, até 292 kcal/mol no caso do F.

TABELA 7.4

Energias eletrônicas SCF para os estados fundamentais de alguns átomos leves [15].

Método	Energia total (hartrees)				
	B	C	N	O	F
SCF-BM (a)	-24,4984	-37,6224	-54,2689	-74,5404	-98,9421
SCF-BG (b)	-24,5271	-37,6853	-54,3953	-74,8003	-99,3956
SCF-DZ (c)	-24,5279	-37,6868	-54,3980	-74,8043	-99,4013
SCF-CP (d)	-24,5283	-37,6868	-54,3997	-74,8042	-99,4013
SCF-BE (e)	-24,5291	-37,6886	-54,4009	-74,8094	-99,4093

(a) SCF-Base Mínima

(b) SCF-Base Gaussiana de 9 orbitais de tipo s e 5 do tipo p.

(c) SCF-Base Doble-Zeta

(d) SCF-Base Mínima Generalizada,

(e) SCF-Base Estendida, coincide até o último algarismo com o Hartree-Fock.

10.4 - Orbitais SCF com bases doble-Zeta

Numa ordem de precisão mais elevada temos as *aproximações SCF doble-ze*

ta, nas quais o número de funções de base é exatamente o dobro das utilizadas em SCF de base mínima. Como podemos ver na Tabela 7.4, as energias SCF doble-zeta estão muito mais próximas das energias de Hartree-Fock. Para o carbono, por exemplo, esta diferença é de 0,0018 hartrees por átomo, ou seja 1,13 kcal/mol. Em cálculos moleculares refinados onde diferenças de energia da ordem de 10 kcal/mol são interessantes, a informação atômica é geralmente fornecida em têrmos de orbitais atômicos de qualidade doble-zeta.

10.5 - Orbitais SCF com bases gaussianas

Os cálculos moleculares são notavelmente simplificados se os orbitais atômicos são expandidos em têrmos de funções *gaussianas* [16]. Estas diferem dos STO's principalmente na dependência em r do expoente. São produtos de um polinomio e de uma exponencial

$$e^{-ar^2} \tag{7.66}$$

onde $\underline{a}$ é um parâmetro convenientemente escolhido.

Como pode apreciar-se na Tabela 7.4 o número de funções gaussianas necessárias para obter orbitais de qualidade doble-zeta é extremamente grande. Uma forma de reduzir o número de funções de base em cálculos moleculares é considerar combinações lineares de funções gaussianas com coeficientes fixos; estas são chamadas de funções *gaussianas compactas*. É possível aproximar soluções SCF de qualidade doble-zeta com uma base formada por igual número de funções gaussianas compactas [17].

10.6 - Orbitais SCF com base mínima de STO's generalizados

Recentemente Bulhões, Scatena e Bunge [18] tem proposto o uso de funções radiais na forma:

$$r^{\ell}(r+a)^{p}\, e^{-\alpha(r+b)^{q}} \tag{7.67}$$

onde ℓ é o número quântico azimutal, e $\underline{a}, \underline{b}, \alpha, \underline{p}$ e q são parâmetros não inteiros determinados variacionalmente.

Os resultados obtidos em cálculos SCF com esta base são da qualidade dos obtidos com bases doble-zeta, ou melhores (ver Tab. 7.4).

11 - CORRELAÇÃO ELETRÔNICA. O MÉTODO DE INTERAÇÃO DE CONFIGURAÇÕES

O método de Hartree-Fock representa apenas um primeiro passo na resolu

ção do problema atômico (e molecular). As interações instantâneas entre os elétrons não são consideradas corretamente, e assim muitas propriedades não podem ser explicadas.

A diferença entre a energia não relativista exata e a energia calculada pelo método de Hartree-Fock é chamada *energia de correlação*:

$$E_{corr} = E_{\substack{\text{exata não} \\ \text{relativista}}} - E_{HF} \tag{7.68}$$

Como a energia exata não relativista não é, em geral, conhecida, Veillard e Clementi tem utilizado uma combinação de informação teórica e experimental para estima-la, utilizando a expressão:

$$E_{corr} = E_{exp} - \text{correção relativista} - E_{HF}$$

Os seus resultados estão tabelados na Tab. 7.5 para alguns átomos. Incluimos também as energias de Hartree-Fock para que se possam apreciar as dimensões relativas de E_{corr}. A magnitude da energia de correlação se faz sentir ainda muito mais em moléculas, e consequentemente as energias de ligação calcu-

TABELA 7.5

Comparação entre as energias de HF e as de correlação eletrônica [9] para alguns átomos no seu estado fundamental

Átomo	E_{HF}	Energia de correlação
He	-2,8617	-0,0420 hartrees
Li	-7,4327	-0,0454
C	-37,6886	-0,155
Ne	-128,5470	-0,38
Mg	-199,6145	-0,43
Cl	-459,4819	-0,67

ladas pelo método de Hartree-Fock são muito imprecisas. Em átomos, propriedades como probabilidades de transição, secções diferenciais de espalhamento, constantes de estruturas hiperfinas, ..., requerem o uso de funções de onda mais sofisticadas que as de Hartree-Fock.

Para introduzir a correlação eletrônica nas funções de onda, dois métodos variacionais são comumente utilizados; o de *coordenadas inter-partículas*, ou "r_{ij}", e o método de *interação de configurações* (IC).

11.1 - O método "r_{ij}"

Este método deve seu nome a que, na função de onda, é incluida explicitamente a dependência nas coordenadas r_{ij}. É o caso, por exemplo, das funções de Hylleraas e de Scherr e Knight para o hélio. O método têm sido empregado com grande sucesso para os átomos do lítio e berilio [9], mas este parece ser o seu limite de aplicabilidade. O número de coordenadas r_{ij} cresce assustadoramente com o número de elétrons e o problema logo se torna praticamente intratável.

11.2 - O método de interação de configurações

Como o modelo de orbitais atômicos é apenas uma primeira aproximação, as configurações formadas por esses orbitais atômicos não podem ser rigidamente aceitas. Para introduzir maior flexibilidade na função de onda, permite-se que outras configurações também participem da função de onda, se bem que com coeficientes bem menores. Assim, a função de onda é escrita como:

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \sum_k c_k \Phi(1,2,\ldots,N) \qquad (7.69)$$

onde as $\Phi_k(1,2,\ldots,N)$ são determinantes de Slater correspondentes as configurações k, e os coeficientes c_k são determinados variacionalmente. A precisão de uma função de onda como a da eq. 7.69 depende dos seguintes fatores:

(1) a bondade dos orbitais atômicos da base
(2) o número de têrmos introduzidos na somatória
(3) a seleção destes têrmos.

Para o nível fundamental do átomo de carbono obtivemos [20] uma função de 234 têrmos que recupera o 93% da correlação eletrônica. Os seus primeiros termos são:

$$\Psi_C = 0{,}97(1s^2 2s^2 2p^2) + 0{,}19(1s^2 2s 2p^2 3d) + 0{,}13(1s^2 2p^4) + $$
$$+ 0{,}05(1s^2 2s 3s 2p 3p) + \cdots$$

Recentemente, um cálculo muito preciso para o elemento vanádio (23 elétrons) conseguiu recuperar, com uma função de 1023 têrmos, o 76% da correlação eletrônica [21].

11.3 - O futuro dos cálculos atômicos

A pesquisa em torno de métodos para conseguir funções de onda melhores

que as de Hartree-Fock para átomos além da segunda fileira, é uma das mais ativas em química quântica.

Pode alguém se perguntar qual o interesse, para um químico, em conhecer, com tanta precisão, a energia do nível fundamental do V.

A importância da pesquisa em átomos, porém, é fundamental. Os métodos de cálculo devem ser testados primeiro com sistemas pequenos. As dificuldades que se encontram neste nível, são magnificadas enormemente ao se pesquisar átomos grandes e moléculas. A alternativa é procurar métodos semiempíricos diretamente para moléculas grandes. O problema será amplamente discutido no Cap. 12, e é atualmente um tema de muita controversia.

REFERÊNCIAS

1 - M. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Benjamin, New York, 1969).

2 - M. Karplus e R.N. Porter, *Atoms and Moleculaes* (Benjamin, New York, 1970).

3 - E.A. Hyleraas, em *Advances in Quantum Chemistry*, vol. 1. editado por P.O. Löwdin (Academic Press, New York, 1964).

4 - E.A. Hylleraas, Z. Physik, 65, 209 (1930).

5 - C.W. Scherr e R.E. Knight, Rev. Mod. Phys., 35, 436 (1963).

6 - C. Schwartz, Phys. Rev. 123, 1700 (1961)

7 - C.E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards (U.S.) circ. nº 467 (U.S. Government Printing Office, Washington D.C., 1949).

8 - C.F. Bunge, Phys. Rev. Letters 35, 000 (1976).

9 - J.S. Sims e S.A. Hagstrom, Phys, Rev. A4, 908 (1971).

10 - Ver, por exemplo, H. Eyring, J. Walter e G.E. Kimball, *Quantum Chemistry* (Wiley, New York, 1944).

11 - A. Lemberger e R. Pauncz, Phys. Hung. 27, 169 (1970).
R.P. Messmer e F.W. Birss, J. Phys. Chem., 73, 2085 (1969).

12 - J.C. Slater, Phys. Rev. 36, 57 (1930).

13 - E. Clementi, D.L. Raimondi e W. Reinhart, J. Chem. Phys., 38,2686,(1963)
E. Clementi, D.L. Raimondi e W.Reinhart, J.Chem. Phys.,47, 1300 (1967).

14 - P.S. Bagus, resultados não publicados, reproduzidos por A.D. McLean e M.Yoshimine em *Tables of Linear Molecule Wave Functions* (San José Research Lab., IBM, 1967).

15 - H.F. Schaefer III, *The Eletronic Structure of Atoms and Molecules* (Addison-Wesley, Reading, 1972).

16 - S.F. Boys, Proc. Roy. Soc. (London) A200,542 (1950).

17 - L.C. Snyder e H. Bash, *Molecular Wave Functions and Properties* (Wiley-Interscience, New York, 1972).

18 - L.O. Bulhões, H. Scatena e C.F. Bunge, Int. J. Quant. Chem. 10, 000 (1976).

19 - A. Veillard e E. Clementi, J. Chem. Phys. 49, 2415 (1968).

20 - A. Bunge e C.F. Bunge. Phys, Rev. A1, 1599 (1970).

21 - D. Munch e E.R. Davidson. J. Vhem. Phys. 63, 980 (1975).

EXERCÍCIOS

1 - a) Escreva o Hamiltoniano *total* para o átomo de lítio.
b) Escreva a equação de Schrödinger *electrônica* para o átomo de lítio em unidades atomicas.

2 - Qual o efeito de operar com $\hat{P}_{ij}$ sobre uma função de onda $\Psi(1,2,\ldots,i,j,\ldots,N)$ se as partículas são:
a) bosons
b) fermions

3 - Veja se a função

$\Psi(1,2) = 1s(1)1s(2)\alpha(1)\beta(2)$

satisfaz o princípio de exclusão de Pauli.

4 - Uma configuração excitada do hélio é 1s2s. Escreva duas funções que obedecem o princípio de Pauli. Determine nos dois casos se a antisimetria está na parte espacial ou na parte de spin.

5 - Escreva duas possíveis autofunções, corretamente antisimetrizadas, para o átomo de nitrogênio, provenientes da configuração $1s^2 2s^2 2p^3$. Qual tem energia menor?

6 - Considere o sistema formado por uma partícula em um campo de potencial unidimensional tal que

$V(x) = \infty$ para $x \leqslant 0$ e $x > a$

$V(x) = k(x - \frac{a}{2})^2$ para $0 < x < a$

Qual o sistema não perturbado que você escolheria para resolver o problema utilizando a teoria de perturbações? Qual a perturbação?

7 - Uma divisão do Hamiltoniano do átomo de hélio que é particularmente conveniente do ponto de vista da teoria de perturbações é obtida redefinindo a unidade de distância atômica, a_0, na forma

$$a_0' = \frac{a_0}{Z}$$

Com isto, a unidade atômica de energia, o hartree, transforma-se em

$$\text{hartree}' = \frac{\text{hartree}}{Z}$$

Demonstre que nestas unidades a equação de Schrödinger eletrônica (eq. 7.5)adquire a forma seguinte:

$$\left(-\frac{1}{Z}\nabla^2(1) - \frac{1}{Z}\nabla^2(2) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} + \frac{1}{Zr_{12}}\right)\Psi = \frac{E}{Z^2}\Psi$$

Assim a perturbação é

$$H' = \frac{1}{Zr_{12}}$$

e $\frac{1}{Z}$ é o parâmetro natural para se expandir E e Ψ:

$$E = -Z^2 + \frac{5}{8}Z + \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n+2)}Z^{-n}$$

$$\Psi = \sum_{n=0}^{\infty} \Psi^{(n)}Z^{-n}$$

8 - É possível obter uma aproximação bastante boa ao nível fundamental do átomo de hidrogênio, utilizando uma função gaussiana:

$$\Psi = A\, e^{-\alpha r^2}$$

Aplique o método variacional a esta função e determine o melhor valor de α.

9 - Calcule o valor médio do raio do átomo de hélio no seu nível fundamental utilizando alguma função de onda aceitável.

10 - Escreva as funções da configuração 1s2s correspondentes ao triplete e ao singlete (eqs. 7.60 e 7.61) na forma de um (ou de uma combinação linear de) determinante de Slater.

11 - Demonstre que as funções das eqs. 7.60 e 7.61 são autofunções do operador $\hat{S}^2$ com autovalores 1 e 0 respectivamente. (*Dica*: utilize os operadores escada definidos como:

$$\hat{S}_+ = \hat{S}_x + i\hat{S}_y$$

$$\hat{S}_- = \hat{S}_x - i\hat{S}_y$$

que possuem a propriedade seguinte:

$$\hat{S}_\pm \Psi_{n\ell m m_s} = \sqrt{s(s+1) - m_s(m_s \pm 1)}\,\hbar\Psi_{n\ell m(m_s \pm 1)}$$

e em termos dos quais pode se escrever $\hat{S}^2$ como

$$\hat{S}^2 = \hat{S}_+\hat{S}_- + \hat{S}_z{}^2 - \hbar S_Z$$

12 - Ordene os seguintes termos de uma configuração com mais da metade da subcamada preenchida, de acordo com a sua energia:

$^2S, ^2P, ^4S, ^4D$

Sempre que for possível, os átomos fogem ao isolamento e se combinam formando moléculas, compartilhando seus núcleos e seus elétrons por um espírito de coesão e de solidariedade interna que os científicos preferem caracterizar em termos de forças eletrostáticas de atração ou repulsão.

Para os químicos quânticos, uma molécula nada mais é do que um novo Hamiltoniano, embora bem mais complicado do que o atômico, cujas autofunções e autovalores devem tentar achar.

Consideremos uma molécula diatômica formada por núcleos de massas M_A e M_B, números atômicos Z_A e Z_B, e um número N de elétrons de massa m e carga (-e)(Fig. 8.1).

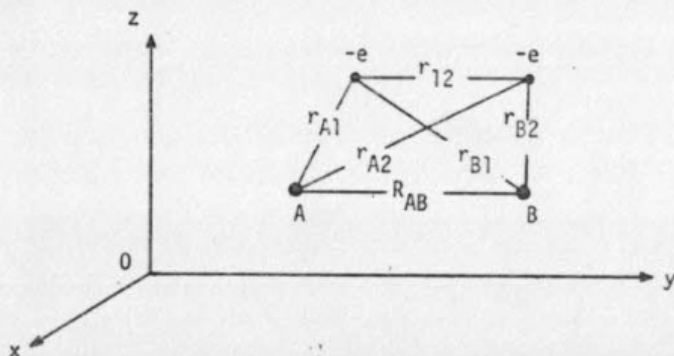



Fig. 8.1 - *Molécula diatômica.*

Continuando com a sistemática previamente introduzida (Cap. IV), escrevemos a equação de Schrödinger para os níveis estacionários da molécula:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla^2(A) - \frac{\hbar^2}{2M_B}\nabla^2(B) - \frac{\hbar^2}{2m}\sum_{i=1}^{N}\nabla^2(i) + \frac{(Z_Ae)(Z_Be)}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{N}\frac{(Z_Ae)(-e)}{r_{Ai}} + \right.$$

$$\left. + \sum_{i=1}^{N}\frac{(Z_Be)(-e)}{r_{Bi}} + \sum_{i<j}^{N}\sum^{N}\frac{(-e)^2}{r_{ij}}\right]\Psi(A,B;1,2,\ldots N) = E_T\Psi(A,B;1,2,\ldots N) \tag{8.1}$$

na notação já estabelecida anteriormente, onde E_T é a energia total. A eq. 8.1 contém 3(N+2) variáveis, e é fácil ver que os termos de energia potencial misturam as variáveis, de modo que a equação não é separável. Porém,

os resultados experimentais sugerem a possibilidade de se tentar soluções aproximadas separando convenientemente os movimentos vibracional, rotacional e eletrônico. Com efeito, os espectros de rotação pura, de rotação - vibração e eletrônico ocupam diferentes regiões de frequências e podem ser analisados separadamente sem grande êrro, em geral.

1 - A SEPARAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER [1]

Como as massas dos núcleos são vários milhares de vêzes maiores que as massas dos elétrons, estes se movimentam muito mais depressa que os núcleos. Consideremos por um instante que os núcleos estão quietos e calculemos a energia dos elétrons da molécula. Ela deve depender das posições dos núcleos, e esta dependencia deve ainda ser diferente para diferentes estados eletrônicos. Para se mudar a posição dos núcleos não só deve-se fazer um trabalho contra a repulsão eletrônica entre os núcleos, mas também é necessário se fazer trabalho para mudar a energia eletrônica. Ou seja que a energia eletrônica e a energia de repulsão dos núcleos atuam juntas como uma energia potencial sob cuja influência os núcleos se movimentam.

M. Born e J.R. Oppenheimer mostraram [2] que a equação de Schrödinger para uma molécula de núcleos A,B,C,... e de N elétrons pode ser separada da seguinte maneira:

(1) resolver, para uma posição fixa dos núcleos $\xi = (\vec{r}_A, \vec{r}_B, \vec{r}_C, \dots)$, a equação de onda dos elétrons. No caso da molécula diatômica, isto é equivalente a eliminar da eq. 8.1 os dois primeiros termos, que representam a energia cinética dos núcleos, e considerar R_{AB} como um parâmetro:

$$\left\{\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(i) - \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} - \frac{Z_B e^2}{r_{Bi}}\right] + \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R_{AB}}\right\}\Psi_\mu(1,2,\dots,N,R_{AB}) = E_\mu(R_{AB})\Psi_\mu(1,2,\dots,N,R_{AB}) \quad (8.2)$$

onde o subíndice μ corresponde aos números quânticos do movimento eletrônico.

(2) repetir o cálculo (1) para várias posições dos núcleos, achando, em cada caso, as funções de onda $\Psi_\mu(1,2,\dots,N,\xi)$ e as energias $E_\mu(\xi)$.

(3) juntando os valores obtidos em (2) para cada nível de energia μ, construir as curvas $E_\mu(\xi)$ da variação da energia com a conforma-

ção nuclear. Para o caso da molécula diatômica, $\xi = R_{AB}$ e a função $E_\mu(\xi)$ correspondente ao nível fundamental tem a forma indicada na Fig. 8.2.

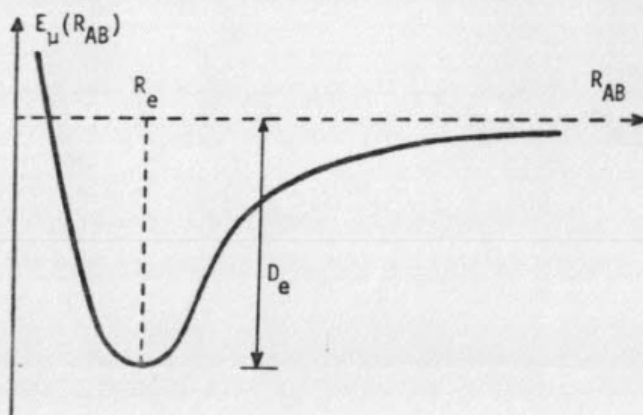



Fig. 8.2 - *Energia potencial para o movimento dos núcleos de uma molécula diatômica.*

(4) utilizar as funções $E_\mu(\xi)$ como potencial eletrônico para o movimento dos núcleos, resolvendo a equação diferencial nuclear. Para o caso da molécula diatômica:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A}\nabla^2(A) - \frac{\hbar^2}{2M_B}\nabla^2(B) + E_\mu(R_{AB})\right]\Phi_{\mu\nu}(A,B) = E_{\mu\nu}\Phi_{\mu\nu}(A,B) \qquad (8.3)$$

onde o subíndice ν caracteriza o conjunto de números quânticos nucleares.

Os níveis de energia total da molécula são os autovalores $E_{\mu\nu}$ da eq. 8.3. A função de onda total é, em geral,

$$\Psi(1,2,\ldots,N,A,B,C,\ldots) = \Psi_\mu(1,2,\ldots,N,\xi)\Phi_{\mu\nu}(A,B) \qquad (8.4)$$

A eq. 8.2 que descreve o movimento eletrônico se resolve geralmente por algum dos métodos seguintes: o método de orbitais moleculares, o método de Heitler-London (também chamado de método de ligações de valência) ou por alguma das variantes mais sofisticadas destes. O método de orbitais moleculares, que é o mais usado, será descrito em detalhes nos capítulos seguintes. A eq. 8.3 que descreve o movimento nuclear é geralmente separada numa equação para o movimento de translação, uma para o movimento rotacional e várias equações para os diversos movimentos de vibração.

2 - RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO PARA O MOVIMENTO NUCLEAR EM MOLÉCULAS DIATÔMICAS.

Uma molécula de M núcleos possue 3M graus de liberdade nucleares: 3 de translação, 3 de rotação (2 se a molécula é linear) e 3M-6 de vibração (3M-5 para moléculas lineares). A separação da equação diferencial em 3M coordenadas, em equações diferenciais correspondentes aos diversos tipos de movimento pode ser ilustrada mais facilmente no caso da molécula diatômica.

2.1 - *Separação do Movimento de Translação dos Núcleos*

Consideremos a eq. 8.3 que depende das coordenadas $x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B$ dos núcleos A e B em relação à uma certa origem de coordenadas fixa no espaço, e façamos uma mudança de coordenadas de:

$$(x_A, y_A, z_A, x_B, y_B, z_B) \xrightarrow{\text{para}} (X, Y, Z, R, \theta, \phi)$$

onde (X,Y,Z) são as coordenadas do centro de massa, e (R,θ,ϕ) são as coordenadas relativas do núcleo B em relação ao núcleo A tomado como origem (Fig. 8.3). Neste novo sistema de coordenadas, o movimento de translação do centro de massa pode ser separado do restante:

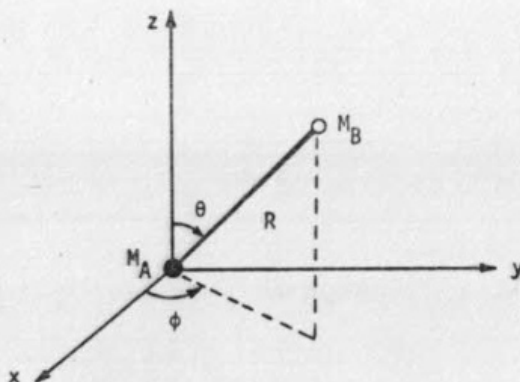



Fig. 8.3 - *Sistema de coordenadas relativas para a molécula diatômica.*

ele não é quantizado e consequentemente não têm interesse. É fácil demonstrar que a equação resultante nas coordenadas relativas é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_r}\nabla^2(R,\theta,\phi)+E_\mu(R)\right]\Phi_{\mu\nu}(R,\theta,\phi) = E_{\mu\nu}\Phi_{\mu\nu}(R,\theta,\phi) \tag{8.5}$$

onde R é a distância entre os núcleos A e B (ou seja $R \equiv R_{AB}$ da secção anterior) e M_r é a massa reduzida,

$$M_r = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

Desenvolvendo o Laplaciano, a eq. 8.5 fica:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_r}\left[\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2 \frac{\partial}{\partial R}\right) + \frac{1}{R^2 \mathrm{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\mathrm{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{R^2 \mathrm{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right] + \right.$$

$$\left. + E_\mu(R) \right\} \phi_{\mu\nu}(R,\theta,\phi) = E_{\mu\nu}\phi_{\mu\nu}(R,\theta,\phi) \qquad (8.6)$$

2.2 - Separação dos Movimentos de Vibração e Rotação dos Núcleos

A eq. 8.6 descreve os movimentos de vibração e de rotação conjuntamente. Porém, é possível separar estes dois movimentos numa primeira aproximação, notando que as diferenças de energia entre níveis vibracionais são muito maiores que as diferenças de energia entre níveis rotacionais. Assim, é possível estudar os níveis rotacionais para uma distância internuclear fixa R_e, que é a de equilíbrio para o nível eletrônico considerado (ver Fig. 8.2) e, separadamente, a vibração em função da distância internuclear. Isto é equivalente a postular uma função de onda $\phi_{\mu\nu}(R,\theta,\phi)$ do tipo:

$$\phi_{\mu\nu}(R,\theta,\phi) = \phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi)\Psi_{\mu\nu}(R) \qquad (8.7)$$

e a separar a eq. 8.6 de acordo com o seguinte esquema:

(1) fazer $R=R_e$ na eq. 8.6 e resolver a equação resultante:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_r R_e^2}\left[\frac{1}{\mathrm{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\mathrm{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\mathrm{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right] + E_\mu(R_e) \right\} \phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi) =$$

$$= E_{\mu\nu}\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi)$$

ou, como $E_\mu(R_e)$ é uma constante:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_r R_e^2}\left[\frac{1}{\mathrm{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial \theta}\left(\mathrm{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta}\right) + \frac{1}{\mathrm{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right]\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi) =$$

$$= \left[E_{\mu\nu} - E_\mu(R_e)\right]\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi) = E_J(\mathrm{rot})\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi) \qquad (8.8)$$

onde $E_J(rot)$ é a energia rotacional definida como:

$$E_J(rot) = E_{\mu\nu} - E_\mu(R_e) \tag{8.9}$$

A equação diferencial 8.8 depende apenas das variáveis θ e ϕ.

(2) introduzindo as eqs. 8.7 e 8.8 na equação não separada obtemos aproximadamente a equação diferencial em R:

$$\left[-\frac{\hbar}{2M_r}\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + E_J(rot) + E_\mu(R)\right]\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi)\Psi_{\mu\nu}(R) =$$

$$= E_{\mu\nu}\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi)\Psi_{\mu\nu}(R)$$

ou, dividindo ambos os membros por $\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi)$ e reordenando os termos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_r}\frac{1}{R^2}\frac{\partial}{\partial R}\left(R^2\frac{\partial}{\partial R}\right) + E_\mu(R)\right]\Psi_{\mu\nu}(R) = \left[E_{\mu\nu} - E_J(rot)\right]\Psi_{\mu\nu}(R) \tag{8.10}$$

Definimos ainda a energia vibracional:

$$E_v(vibr) \equiv E_{\mu\nu} - E_J(rot)$$

e uma nova função

$$\chi_v(R) = R\Psi_{\mu\nu}(R)$$

Fazendo as transformações correspondentes, a equação diferencial para o movimento vibracional é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_r}\frac{d^2}{dR^2} + E_\mu(R)\right]\chi_v(R) = E_v(vibr)\chi_v(R) \tag{8.11}$$

2.3 - Autofunções e Autovalores Rotacionais

A eq. 8.8:

$$-\frac{\hbar^2}{2M_rR_e^2}\left[\frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi) = E_J(rot)\phi_{\mu\nu}(R_e,\theta,\phi)$$

é exatamente igual à equação diferencial 4.56 do rotor rígido, já que o momento de inércia I é $M_rR_e^2$. As soluções desta equação já foram discutidas no Cap. IV. As autofunções são os harmônicos esféricos $Y_{JM}(\theta,\phi)$ tabelados no Apêndice 9, e as energias rotacionais são:

$$E_J(\text{rot}) = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} \qquad J = 0,1,2,\ldots \tag{8.12}$$

onde o número quântico J é comumente usado para o momento angular em moléculas, no lugar do ℓ usado em teoria atômica.

A expressão 8.12 deve na realidade ser corrigida para tomar em consideração a variação de momento de inércia com o número quântico J. Com efeito, quanto maior a energia rotacional, maior a força centrífuga, o qual implica num alongamento da distância internuclear R_{AB} e, consequentemente, num incremento em I. Os níveis de energias rotacionais podem ser exprimidos por:

$$E_J(\text{rot}) = J(J+1)\frac{\hbar^2}{2I} - DJ^2(J+1)^2$$

onde D é chamado *constante de estiramento centrífugo.*

2.4 - Autofunções e Autovalores Vibracionais

Para determinar as autofunções e autovalores da eq. 8.11 do movimento vibracional, é necessário primeiro especificar a função $E_\mu(R)$ que representa o potencial eletrônico dentro do qual os núcleos vibram. Esta função é, em princípio, obtida por resolução da equação eletrônica para diversos valores da distância internuclear R. P.M. Morse, têm, porém, conseguido uma função analítica empírica, chamada *função de Morse*, que representa bastante precisamente a energia potencial de moléculas diatômicas:

$$V(R) = D_e(1-e^{-\beta q})^2 \tag{8.13}$$

onde $q=R-R_e$, D_e é a energia de dissociação (ver Fig. 8.4) e β é uma constante relacionada com parâmetros moleculares. Substituindo a função de Morse na eq. 8.11 obtemos:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_r}\frac{d^2}{dR^2} + D_e(1-e^{-\beta(R-R_e)})^2\right]\chi_v(R) = E_v\chi_v(R) \tag{8.14}$$

Apesar de estar já bem simplificada, esta equação diferencial não possue solução exata. A função de Morse pode ser expandida em série de MacLaurin em volta do ponto R_e:

$$V(R) = V(R_e) + \left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_e}(R-R_e) + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R_e}(R-R_e)^2 + \ldots$$

Tomando o zero de energia potencial em R_e, e notando que, por ser um mínimo, $\left(\frac{dV}{dR}\right)_{R_e} = 0$, temos:

$$V(R) = \frac{1}{2}\left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R_e}(R-R_e)^2 + \dots$$

$$= \frac{1}{2}\, k\, (R-R_e)^2 + \dots \qquad (8.15)$$

onde

$$k = \left(\frac{d^2V}{dR^2}\right)_{R_e}$$

É interessante ressaltar que esta aproximação equivale a substituir o potencial de Morse por um potencial parabólico (Fig. 8.4).

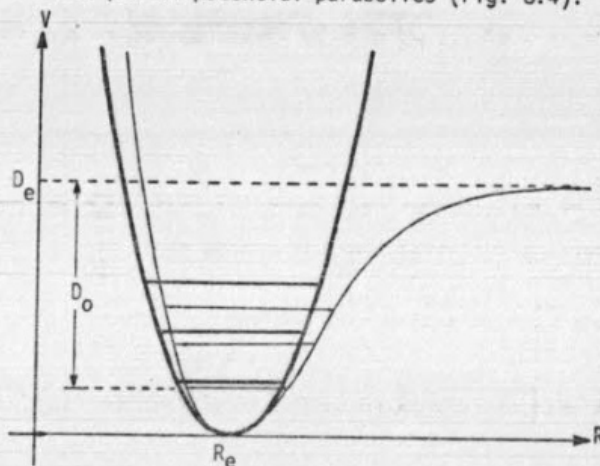



Fig. 8.4 - *O potencial de Morse e a aproximação harmônica.*

A equação diferencial resultante de substituir o potencial de Morse pelo potencial parabólico na eq. 8.14 é:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_r}\frac{d^2}{dR^2} + \frac{1}{2}k(R-R_e)^2\right]\chi_v(R) = E_v\chi_v(R) \qquad (8.16)$$

que é idêntica à do oscilador harmônico se substituirmos x por $(R-R_e)$. As autofunções $\chi_v(R)$ são:

$$\chi_v(R) = \left(\sqrt{\frac{\beta}{\pi}}\,\frac{1}{2^v.v!}\right)^{1/2} H_v(R-R_e)\, e^{-\frac{\beta(R-R_e)^2}{2}} \qquad (8.17)$$

onde $\beta = \frac{\sqrt{M_r k}}{\hbar}$ e os H_v são os polinômios de Hermite (Apêndice 4). Os autovalores são:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\,\hbar\sqrt{\frac{k}{M_r}} = (v + \frac{1}{2})h\,\omega_e \qquad (8.18)$$

onde ω_e é a frequência clássica do oscilador.

Para se melhorar as funções de onda e os valores da energia é necessário levar em consideração a anharmonicidade do potencial de Morse, ou seja, os termos seguintes na série da eq. 8.15. Isto pode ser feito utilizando a teoria de perturbações por exemplo,(ver exercício 11) e o resultado é que os níveis de energia decrescem um pouco, de acordo com a expressão:

$$E_v = (v + \frac{1}{2})h\,\omega_e - (v + \frac{1}{2})^2\omega_e x_e \tag{8.19}$$

onde $(\omega_e x_e)$ é a *constante de anharmonicidade.*

2.5 - Funções de Onda e Níveis de Energia para o Movimento dos Núcleos.

Finalmente, as funções de onda nucleares são:

$$\phi_{Jmv}(R,\theta,\phi) = N\,R\,H_v(R-R_e).e^{-\frac{\beta(R-R_e)^2}{2}}.Y_{Jm}(\theta,\phi) \tag{8.20}$$

e os níveis de energias nucleares não perturbados são:

$$E_{J,v} = J(J+1)\,\frac{\hbar^2}{2I} + (v + \frac{1}{2})h\omega_e \tag{8.21}$$

3 - DIAGRAMA DE NÍVEIS DE ENERGIA EM MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Recapitulando, as separações de variáveis realizadas na equação original 8.1 de moléculas diatômicas são as seguintes:

(1) separação do movimento eletrônico, utilizando a aproximação de Born-Oppenheimer.

(2) separação do movimento de translação dos núcleos (sem necessidade de aproximações).

(3) separação do movimento de rotação, na aproximação do rotor rígido.

Ficam então três equações diferenciais de interesse para serem resolvidas, a saber:

(a) a equação do movimento eletrônico que será resolvida no Cap. IX pelo método de orbitais moleculares.

(b) a equação do movimento de rotação, resolvida na aproximação do rotor rígido.

(c) a equação do movimento de vibração, resolvida na aproximação do oscilador harmônico, com correções para as perturbações anharmônicas.

As operações realizadas em (1) e (3) não são estritamente válidas. A

separação dos movimentos de rotação e vibração, em particular, deve ser corrigida para a variação do momento de inércia com o nível vibracional.

O diagrama de níveis tem o aspecto da Fig. 8.5. Observamos que os níveis eletrônicos estão muito separados. A cada nível eletrônico correspondem

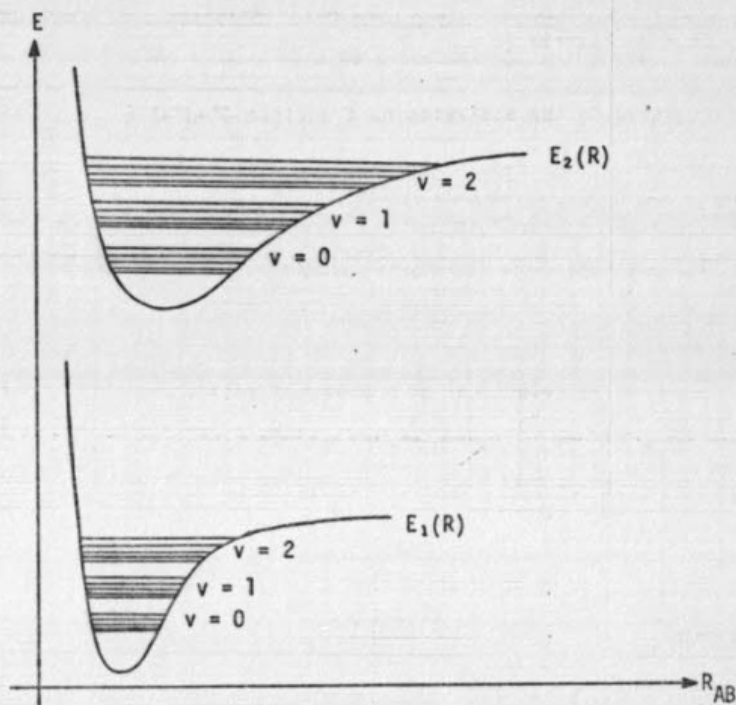



Fig. 8.5 - *Representação esquemática das funções de energia potencial eletrônica de moléculas diatômicas, e seus correspondentes níveis vibracionais e rotacionais.*

níveis vibracionais aproximadamente equidistantes. Os intervalos entre níveis rotacionais são muito menores, e para cada nível vibracional v, existem infinitos níveis rotacionais que se distribuem de acordo com a eq. 8.21.

4 - *ESPECTRO ROTACIONAL [3,4,5,6]*

O espectro rotacional puro compreende as linhas devidas a transições entre estados rotacionais de um mesmo estado vibracional de um mesmo estado eletrônico. Para uma transição do nível J" ao nível J' (os espectroscopistas costumam usar a letra J' para o nível mais alto, e J" para o mais baixo da transição) correspondentes ambos ao nível v vibracional, a diferença de energia calculada a partir da eq. 8.21 é:

$$\Delta E = E' - E'' = \frac{\hbar^2}{2I}\left[J'(J'+1) - J''(J''+1)\right]$$

É possível demonstrar que a regra de seleção para transições rotacionais é $\Delta J = \pm 1$. Substituindo $J' = J''+1$ temos:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2I}\, 2(J''+1)$$

e a frequência da luz absorvida na transição $J'' \rightarrow J''+1$ é:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{h}{8\pi^2 I} \cdot 2(J''+1)$$

$$\nu = 2B(J''+1) \qquad (8.22)$$

onde $B = \frac{h}{8\pi^2 I}$ é a *constante rotacional* da molécula.

No espectro rotacional puro aparecem então, uma série de linhas correspondentes à frequências 2B,4B,6B,8B,..., ou seja, a intervalos de 2B (Fig. 8.6).

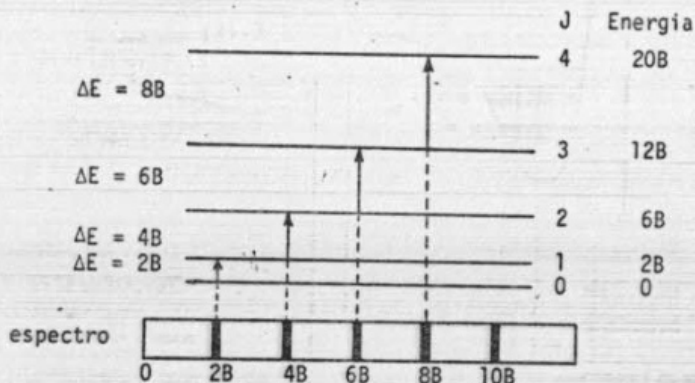



Fig. 8.6 - *Espectro rotacional puro de moléculas diatômicas.*

Nem todas as moléculas diatômicas possuem espectro rotacional puro; para que isto aconteça, a molécula deve possuir um momento dipolar permanente. Assim, somente as moléculas diatômicas *heteronucleares* podem apresentar espectro rotacional puro.

O espectro rotacional puro aparece na região de microondas e é uma das ferramentas mais poderosas para se obter informação sobre estrutura molecular. O valor de B obtido a partir desse espectro pode ser usado para calcular o momento de inércia (ver Apêndice 6), e consequentemente, a distância internuclear de equilíbrio.

5 - O ESPECTRO DE ROTAÇÃO-VIBRAÇÃO [3,4,5,6]

Uma molécula não apresenta espectro de vibração puro, pois como ΔJ deve ser +1 ou -1, toda transição vibracional terá necessariamente que ir acompanhada de uma transição rotacional. O espectro de rotação-vibração aparece na região do infravermelho e tem, para gases diatômicos, o aspecto indicado na Fig. 8.7.

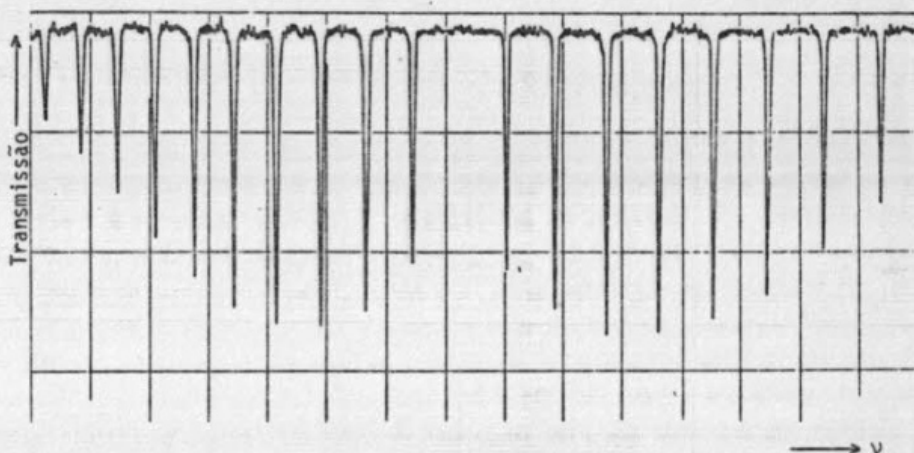



Fig. 8.7 - *Banda de rotação-vibração de uma molécula diatômica.*

A regra de seleção para transições vibracionais é $\Delta v = \pm 1$. Assim, para a absorção corresponente a passar de um estado caracterizado por $(v", J")$ a outro caracterizado por $(v"+1, J')$ haverão duas possibilidades:

(1) $J' = J"+1$; neste caso, da eq. 8.21 vemos que:

$$\Delta E = \left[(J"+1)(J"+2) - J"(J"+1)\right] \frac{\hbar^2}{2I} + \left[(v"+1) + \frac{1}{2}) - (v" + \frac{1}{2})\right] h\,\omega_e =$$

$$= 2(J"+1) \frac{\hbar^2}{2I} + h\omega_e$$

e a frequência da radiação absorvida é:

$$\nu = 2(J"+1) \frac{h}{8\pi^2 I} + \omega_e = 2B(J"+1) + \omega_e \qquad J" = 0,1,2,\ldots \qquad (8.23)$$

(2) J' = J"-1; neste caso é fácil ver que

$$\nu = -2BJ'' + \omega_e \qquad J'' = 1,2,3,... \tag{8.24}$$

O espectro de vibração-rotação apresenta assim duas séries de linhas em volta da frequência ω_e: as que correspondem a frequências maiores que ω_e formam o *ramo R*, as que correspondem a frequências menores que ω_e formam o *ramo P* (Fig. 8.7).

Uma condição indispensável para que uma molécula apresente espectro de vibração-rotação é que o seu momento dipolar mude com a vibração. No caso de moléculas diatômicas para as quais há apenas um modo de vibração, isto é equivalente a dizer que devem ser moléculas heteroatômicas.

A análise das bandas de absorção no infravermelho fornece os meios para a obtenção da constante de estrutura B: das eqs. 8.23 e 8.24 é evidente que a distância entre dois picos sucessivos deve corresponder a 2B. A constante B também pode ser determinada em forma análoga a partir do espectro de rotação pura. O espectro de vibração-rotação fornece ainda o valor de ω_e, o qual está relacionado com a constante de força k da ligação através da equação:

$$\omega_e = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{M_r}} \tag{8.25}$$

6 - MOLÉCULAS POLIATÔMICAS [3,5,6]

As moléculas poliatômicas lineares apresentam, como as diatômicas, dois eixos de rotação e dois momentos de inércia iguais; seus espectros são muito parecidos com os das moléculas diatômicas. As moléculas não lineares possuem três eixos de rotação e três momentos de inércia e são classificadas em três grupos diferentes, de acordo com o número de momentos de inércia diferentes que possuem:

i) se $I_A=I_B=I_C$, se denominam *pião esférico*

ii) se $I_A \neq I_B=I_C$, *pião simétrico*.

iii) se $I_A \neq I_B \neq I_C$, *pião assimétrico*.

Assim, por exemplo, o metano é um pião esférico, o benzeno é um pião simétrico e a água é um pião assimétrico (Fig. 8.8).

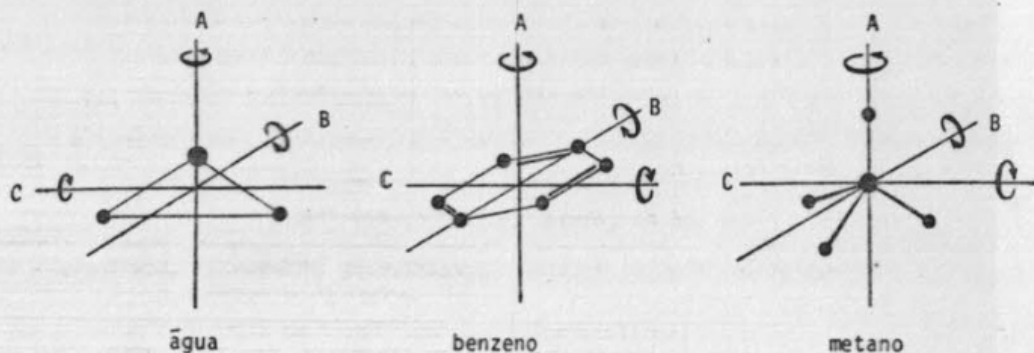



Fig. 8.8 - *Eixos de rotação de algumas moléculas.*

Estes três tipos de moléculas apresentam diferentes espectros de rotação puros; geralmente, a análise do espectro não é suficiente para determinar a geometria e é necessário recorrer a espectros de moléculas com substituição isotópica, ou em campos magnéticos, ou outros tipos de espectros (por exemplo, raios X). O Apêndice 6 contém o cálculo detalhado dos momentos de inércia das moléculas de benzeno e água. Os espectros de vibração-rotação de moléculas poliatômicas apresentam geralmente tal grau de complexidade que é impossível realizar uma análise exata. Com efeito, uma molécula não linear possui (3N-6) graus de liberdade de vibração; para uma molécula do tamanho do clorofórmio, existem nove modos de vibração, a cada um dos quais correspondem conjuntos de bandas de rotação, todos mais ou menos superpostos, formando um espectro muito difícil de se decifrar. Felizmente é possível identificar no infravermelho, conjuntos de linhas características de certos grupamentos químicos. São bandas de rotação-vibração associadas aos modos de vibração. Assim, por exemplo, um grupo C=O apresenta sempre uma banda por volta de $\bar{\nu} = 5,8\mu$*, correspondente ao estiramento da ligação C=O; a vibração de estiramento da ligação O-H de um alcool secundário absorve perto de $2,8\mu$; as deformações num grupo metileno, perto de $6,8\mu$, etc. Existem tabelas [8] que indicam as frequências caracteristicas de certos grupamentos, e estas são usadas em análises químicas para identificá-los.

O Apêndice 14 contém uma breve introdução à *determinação* de modos normais de vibração, com uma aplicação a uma molécula bem pequena, a da água. Para maiores detalhes, ver Ref. 9.

---

* $1\mu = 10^{-4}$cm.

REFERÊNCIAS

1 - E. Teller e H.L. Sahlin, "General Remarks on Electronic Structure" pag. 1, em *Physical Chemistry: an Advanced Treatise* (Vol. 5) ed.H.Eyring (Academic Press, New York, 1970).

2 - M. Born e J.R. Oppenheimer, Ann. Physik, 84, 457 (1927).

3 - M. Barrow, *Introduction to Molecular Spectroscopy* (McGraw-Hill,New York, 1962).

4 - M.W. Hanna, *Quantum Mechanics in Chemistry* (Benjamin, New York, 1969).

5 - M. Karplus e R.N. Porter, *Atoms and Molecules* (Benjamin,New York,1970).

6 - I.N. Levine,*Quantum Chemistry* (Vol. II)(Allyn and Bacon, Boston, 1970).

7 - J.R. Dyer, *Aplicações de Espectroscopia de Absorção aos Compostos Orgânicos* (Edgard Blücher em colaboração com EdUSP, São Paulo, 1969).

8 - R.M. Silverstein e G.C. Bassler, *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (Wiley, New York, 1967).

9 - E.B. Wilson, J.C. Decius e P.C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York, 1955).

EXERCÍCIOS

1 - a) Escreva a equação de Schrödinger para a molécula de H_2^+.

b) Faça as separações possíveis e indique as equações diferenciais a resolver.

c) Chame de Ψ a função de onda eletrônica e dê o mais detalhadamente possível a função de onda total.

2 - No espectro de absorção infravermelho de HCl, observam-se as seguintes linhas:

$\bar{\nu}$ = 83,0   104,1   124,3   145,0   165,5   185,9   206,4 226,6cm^{-1}

Determine a distância interatômica na molécula.

3 - O momento de inércia do radical NH é 1,68 X 10^{-40}g cm^2. Qual a frequência esperada para a transição J=2 a J=3?

4 - No espectro infravermelho distante de HBr aparecem uma série de linhas com separação de 16,94 cm^{-1}. Calcular o momento de inércia e a distância internuclear em HBr.

5 - Para HCl encontra-se uma banda forte no infravermelho em $\bar{\nu} = 2890\ cm^{-1}$; esta banda é atribuida a uma transição vibracional.
Calcule a constante de força k_e da molécula.

6 - No espectro infravermelho próximo do monóxido de carbono ($C^{12}O^{16}$), há uma banda intensa em $2144\ cm^{-1}$. Calcular:
a) a frequência fundamental de vibração do CO.
b) o período de vibração.
c) a constante de força.
d) a energia do nível fundamental em kcal/mol.

7 - A massa reduzida da molécula DCl é de $3{,}14 \times 10^{-24}$g; a distância interatômica de equilíbrio é 1,27 Å e a constante de força $k = 4{,}8 \times 10^5$dinas /cm.
a) represente em escala o diagrama de energias mostrando os cinco primeiros níveis rotacionais dos níveis v=0 e v=1.
b) trace retas indicando as transições que participam da banda fundamental de absorção.

8 - Demonstrar que para uma molécula linear triatômica A-B-C tal que $r \equiv r_{AB}$ e $R \equiv r_{BC}$, a distância entre o centro de massa e o átomo A é:

$$R_{CM,A} = \frac{rm_B+(r+R)m_C}{m_A+m_B+m_C}$$

Calcular o momento de inércia em função de r e R.

9 - Escrever uma expressão para o momento de inércia da molécula de acetileno, em função das distâncias C-C e C-H. Esta molécula possui um espectro rotacional puro?

10 - Indicar quais os eixos principais nas seguintes moléculas: $ClCH_3$; CH_2O; H_2O; benzeno. Quais delas possuem um espectro rotacional puro?

11 - Utilize a teoria de perturbações para calcular a correção de primeira ordem $E_v^{(1)}$ à energia do oscilador harmônico devida ao termo x^4 na expansão do potencial de Morse (eq. 8.15).

12 - Um gás diatômico a alta temperatura apresentou uma série de absorções vibracionais. Acidentalmente, alguns dados foram perdidos, mas sabe-se que as frequências de absorção incluem 5600, 11200 e 14000 cm^{-1}. Determine quais são os prováveis números quânticos vibracionais para estas três transições.

13 - A frequência fundamental de absorção para HCl^{35} na região do infravermelho é $2900 cm^{-1}$. Calcule a posição esperada para esta mesma absorção no caso de DCl^{35}.

No Cap. VIII a aproximação de Born-Oppenheimer permitiu-nos separar o movimento nuclear do movimento eletônico de uma molécula e obtivemos (em forma aproximada) as funções de onda e os níveis de energia para os núcleos. A equação diferencial que descreve o movimento de N elétrons em uma molécula de M núcleos para uma distribuição fixa dos núcleos é:

$$\left\{\sum_{i=1}^{N}\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2(i) - \sum_{p}^{M}\frac{Z_p e^2}{r_{pi}}\right] + \sum_{i<j}^{N}\sum^{N}\frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{p<q}^{M}\sum^{M}\frac{Z_p Z_q e^2}{R_{pq}}\right\}\Psi_\mu(1,2,\ldots,N,\xi) =$$

$$= E_\mu(\xi)\Psi_\mu(1,2,\ldots,N,\xi) \qquad (9.1)$$

onde ξ indica o conjunto de parâmetros que caracterizam a geometria da molécula. Esta equação depende das 3N coordenadas eletrônicas e só pode ser resolvida exatamente para aquelas moléculas diatômicas que possuem apenas um elétron: H_2^+, HeH^{++}, He_2^{+++}, ... Para todas as outras é necessário recorrer a aproximações cada vez mais drásticas a medida que aumenta o número de núcleos e de elétrons.

Neste capítulo procuraremos resolver a eq. 9.1 para moléculas diatômicas. Da mesma maneira que ao estudar átomos utilizamos o hidrogênio como ponto de partida, a molécula de H_2^+ será o primeiro passo na análise do problema molecular.

1 - ESTRUTURA ELETRÔNICA DA MOLÉCULA DE H_2^+: *Solução Exata*

A equação de Schrödinger eletrônica para a molécula de H_2^+ (Fig. 9.1) em unidades atômicas relativas é:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}\right]\Psi_\mu(1,R) = E_\mu(R)\Psi_\mu(1,R) \qquad (9.2)$$

O têrmo $\frac{1}{R}$ corresponde à repulsão entre os núcleos, de modo que a energia $E_\mu(R)$, que é o autovalor da eq. 9.2, não é propriamente a energia dos

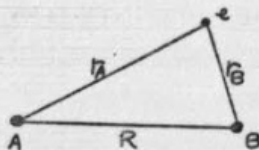



Fig. 9.1 - *A molécula de H_2^+.*

elétrons numa configuração fixa nuclear: a energia eletrônica $E_{e\ell}(R)$ é $\left[E_\mu(R) - \frac{1}{R}\right]$, embora $E_\mu(R)$ corresponda ao potencial do movimento nuclear que têm a forma de função de Morse. A eq. 9.2 pode ser reescrita na forma:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B}\right]\Psi_\mu(1,R) = \left[E_\mu(R) - \frac{1}{R}\right]\Psi_\mu(1,R) = E_{e\ell}(R)\Psi_\mu(1,R) \qquad (9.3)$$

A posição do elétron para uma posição fixa dos núcleos A e B é determinada por três coordenadas que podem ser escolhidas de diversas maneiras: por exemplo, escolhendo o eixo z como eixo da molécula e colocando o núcleo A na origem (Fig. 9.2a), a posição do elétron pode ser representada por:

(1) coordenadas cartesianas (x,y,z).

(2) coordenadas polares (r,θ,ϕ), em cujo caso $r_A \equiv r$ e $r_B = (r^2 + R^2 - 2rR\cos\theta)^{1/2}$.

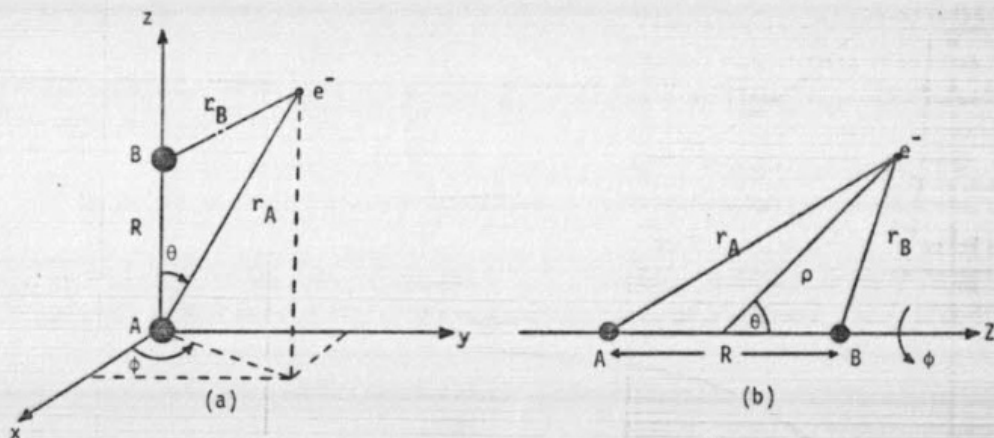



Fig. 9.2 - *Sistemas de coordenadas para* H_2^+.

(3) as coordenadas (r_A, r_B, ϕ).

(4) coordenadas *elípticas* (ξ,η,ϕ), definidas como (ver Apêndice 3):

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}, \quad \eta = \frac{r_A - r_B}{R}, \quad \phi$$

Outra alternativa seria a de colocar a origem do sistema no centro de massa; as coordenadas do elétron são então (ρ,θ,ϕ), como indicadas na Fig. 9.2b.

Prosseguimos agora de acordo com a sistemática desenvolvida no Cap. IV, tentando separar a eq. 9.3 em equações para as três variáveis. A matemática é um pouco complicada, mas verifica-se que a eq. 9.3 é separável se for fei-

ta a transformação para coordenadas elípticas [1,2]. Neste caso, as equações resultantes podem ser resolvidas exatamente; porém as suas soluções não são simples:

$$\Psi(\xi,\eta,\phi) = L(\xi)M(\eta)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} \tag{9.4}$$

onde $L(\xi)$ e $M(\eta)$ são séries infinitas de funções e m é o número quântico que caracteriza as autofunções do operador $\hat{L}_z$ e pode valer $0, \pm 1, \pm 2, \ldots$. O requisito de que as funções de onda sejam bem comportadas impõe certas condições de contorno de modo que, para um valor fixo de R, somente certos valores de $E_{e\ell}$ são permitidos. Isto origina uma série de estados eletrônicos. Não há uma fórmula algébrica para $E_{e\ell}$; ela deve ser calculada numericamente *para cada valor de R*, para *cada* estado. A função $E_{e\ell}$ está representada na Fig. 9.3 para o estado fundamental da molécula de H_2^+.

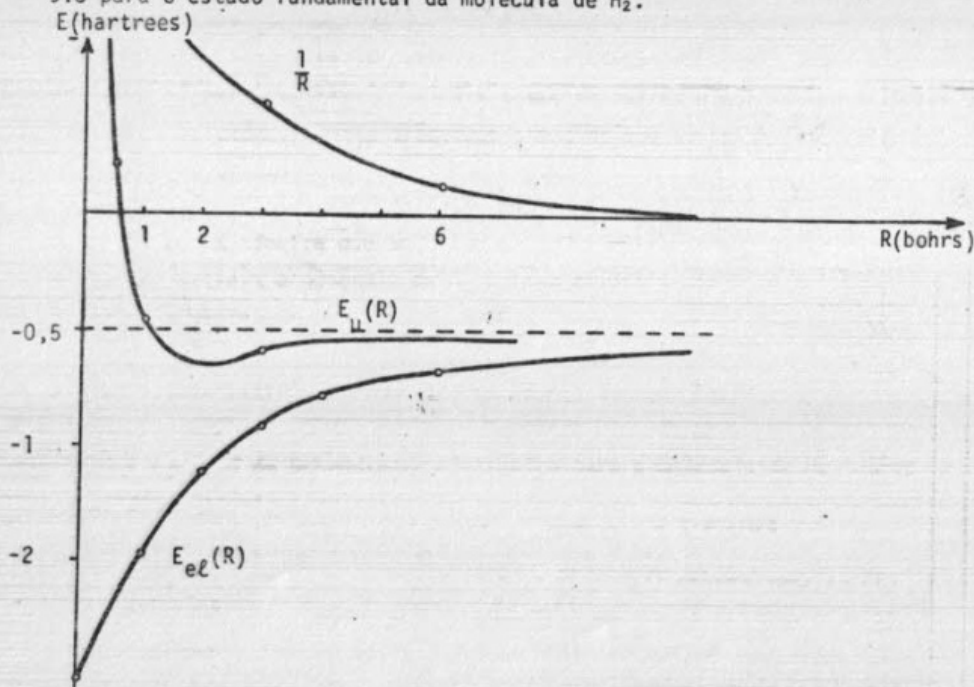



Fig. 9.3 - *Funções $E_{el}(R)$, $E_\mu(R)$ e $\frac{1}{R}$ para o nível fundamental de H_2^+.*

É interessante notar o seguinte: em $R=\infty$ a molécula de H_2^+ no seu estado fundamental está dissociada em um próton e um átomo de hidrogênio também no estado fundamental, e a sua energia é $E_{e\ell}(\infty) = -0{,}5$ hartree (verifique eq. 5.13); em $R=0$, os dois prótons estão juntos e formam o íon He^+ com energia $E_{e\ell}(0) = -\frac{1}{2}(2^2) = -2$ hartrees.

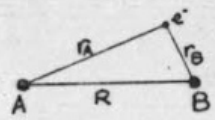
Adicionando a repulsão internuclear $\frac{1}{R}$ aos valores de $E_{e\ell}$ temos a energia potencial $E_\mu(R)$ para o movimento nuclear. Ambas funções, $E_\mu(R)$ e $\frac{1}{R}$ estão representadas também na Fig. 9.3.

2 - *MOLÉCULAS DIATÔMICAS COM MAIS DE UM ELÉTRON.*

A resolução exata da equação diferencial para H_2^+ não é estendível à nenhuma molécula com mais de um elétron. Para moléculas diatômicas em geral o Hamiltoniano da eq. 9.1 pode ser reescrito como:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2(i) - \frac{Z_A e^2}{r_{Ai}} - \frac{Z_B e^2}{r_{Bi}} + \sum_{i<j}^{N} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} \qquad (9.5)$$

O último têrmo é constante. É evidente que o penúltimo têrmo é o responsável por todas as dificuldades: nele se misturam as coordenadas de todos os elétrons, de modo que é impossível separá-las. Assim, a tarefa que se nos apresenta agora é a de achar um método aproximado que nos permita obter as autofunções e os autovalores de qualquer molécula diatômica, ou, melhor ainda, poliatômica.

De experiência anterior com átomos, surge imediatamente um possível modelo: *orbitais moleculares* (OM), análogos aos orbitais atômicos, obtidos na forma dos orbitais da molécula de H_2^+ pelo método de Hartree Fock. Como no caso de átomos multieletrônicos (Cap. VII), a função de onda é escrita como produto de funções que dependem das coordenadas de um elétron:

$$\Psi_\mu(1,2,\ldots,N,R) = \hat{A}\left[\psi_1\alpha(1)\psi_1\beta(2)\ldots\psi_{\frac{N}{2}}\,\beta(N)\right]$$

(para moléculas de capa fechada); em moléculas, Ψ_μ e os orbitais ψ_i dependem ainda do parâmetro R. Calculando o valor médio da energia e minimizando-o, obtém-se as equações de Hartree-Fock:

$$\hat{F}(1)\,\psi_i(1) = \epsilon_i\,\psi_i(1)$$

onde $\hat{F}$ é o operador de Fock para a molécula. As funções $\psi_i(1)$ são chamadas de *orbitais moleculares* porque elas se estendem sobre a molécula toda. Os autovalores ϵ_i correspondem às *energias orbitais*.

A analogia entre os modelos atômico e molecular é ressaltada no quadro seguinte:

	ÁTOMOS	MOLÉCULAS
Sistema-base		
Hamiltoniano eletrônico para sistema-base em unidades atômicas	$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{1}{r}$	$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$
Hamiltoniano eletrônico para sistemas gerais	$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{1}{2}\nabla^2(i) - \frac{Z}{r_i}\right] + \sum_{i<j}\sum \frac{1}{r_{ij}}$	$\hat{H} = \sum_i \left[-\frac{1}{2}\nabla^2(i) - \frac{Z_A}{r_{Ai}} - \frac{Z_B}{r_{Bi}}\right] + \frac{Z_A Z_B}{R} + \sum_{i<j}\sum \frac{1}{r_{ij}}$
Modelo de partículas independentes.	$\hat{H}^0 = \sum_i \hat{F}^{at}(i)$ $\hat{F}^{at}(i)\phi_n(i) = \varepsilon_n^{at}\phi_n(i)$ onde os orbitais atômico ϕ_n são: $\phi = \{1s, 2s, 2p^{-1}, 2p^0, 2p^1, \ldots\}$	$\hat{H}^0 = \sum_i \hat{F}^{mol}(i)$ $\hat{F}^{mol}(i)\psi_m(i) = \varepsilon_m^{mol}\psi_m(i)$ onde os orbitais moleculares ψ_m são: $\psi = \{\sigma(1s), \sigma^*(1s), \sigma(2s), \sigma^*(2s), \sigma(2p) \ldots\}$
Função de onda total, $\Psi(1,2,\ldots,N)$	$\hat{A}\left[\phi_1\alpha(1)\phi_1\beta(2)\phi_2\alpha(3)\phi_2\beta(4)\ldots\right]$	$\hat{A}\left[\psi_1\alpha(1)\psi_1\beta(2)\psi_2\alpha(3)\psi_2\beta(4)\ldots\right]$
Energia total E_T^0	$E_T^0 = \sum_i n_i \varepsilon_i^{at}$ onde n_i é o "número de ocupação", ou número de elétrons que ocupam o orbital atômico.	$E_T^0 = \sum_i n_i \varepsilon_i^{mol}$ onde n_i é o "número de ocupação", ou número de elétrons que ocupam o orbital molecular.

O modelo de orbitais moleculares que acabamos de descrever foi desenvolvido por Hund e Mulliken. Uma alternativa é o modelo de *Ligações de valência* [3] ("valence bond", VB) desenvolvido por Heitler, London, Slater e Pauling, que têm a vantagem de preservar o conceito de ligação, de acordo com a intuição química tradicional. Enquanto no modelo OM uma molécula po-

liatômica é vista como um conjunto de núcleos fixos em volta dos quais os elétrons circulam em orbitais que abrangem *todos* os núcleos, no modelo VB, ela é descrita em termos de um conjunto de *pares de núcleos*, ou ligações, *entre* os quais circulam pares de elétrons.

Estudaremos aqui apenas o modelo OM que se presta mais facilmente a ser estendido à moléculas maiores.

3 - O MÉTODO DE OM-CLOA

Os orbitais atômicos para átomos multieletrônicos são convenientemente exprimidos numa forma parecida à dos orbitais hidrogênicos:

$$\phi_{n\ell m}(1) = R^{opt}_{n\ell}(r)Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

conservando a parte angular igual aos harmônicos esféricos e representando as funções radiais como combinações lineares optimizadas de funções (Cap. VII). Da mesma maneira, escrevem-se os orbitais moleculares de modo a preservar a parte angular:

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{im\phi}$$

dos orbitais exatos da molécula de H_2^+ (eq. 9.4). Não é interessante porém, preservar a forma das funções em ξ e η dos orbitais exatos, pois estas são séries infinitas que não são práticas para cálculos moleculares.

Procuraremos então exprimir os orbitais moleculares ψ_i em termos de funções simples. E, para nossa orientação, façamos primeiramente uma análise qualitativa do que deveriamos esperar para o nível fundamental do H_2^+. Para esse estado, m=0 e o orbital molecular depende somente de ξ e η.

É evidente que, se o elétron está perto do núcleo A, a molécula de H_2^+ pode ser vista como estando constituida por um átomo de hidrogênio no nível fundamental e um próton (Fig. 9.4a) e, analogamente quando o elétron está próximo ao núcleo B. Assim, é razoável esperar que a função de onda eletrônica deste sistema pareça com o orbital $1s_A$ perto de A, e com $1s_B$ perto de B (Fig. 9.4b). Entretanto, estes são casos extremos pois, geralmente, o elétron está sob a influência dos dois núcleos A e B. Qual a perturbação introduzida no orbital $1s_A$ devida ao próton em B? Ele deve perder a simetria esférica e se deformar na direção de B devido à atração de B pelo elétron, o mesmo ocorrendo com o orbital $1s_B$ (Fig. 9.5a) e o resultado é um orbital molecular com a forma mostrada na Fig. 9.5b. É interessante notar que a representação da Fig. 9.5b está de acordo com o fato de que, para que

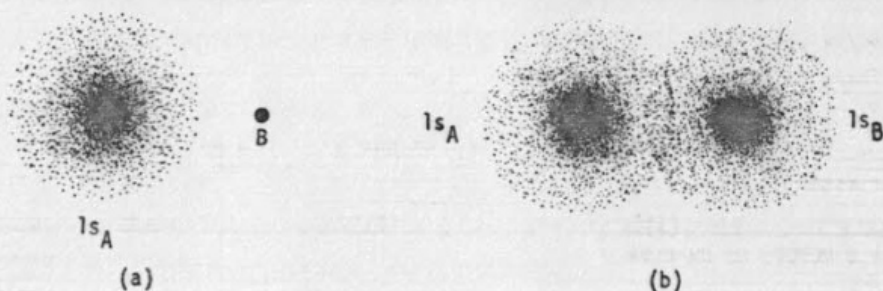



Fig. 9.4 - *Orbitais moleculares de H_2^+.*

a molécula seja estável, deve ser altamente provável que o elétron se encontre na região entre os núcleos de maneira que a atração de cada núcleo pelo elétron contrabalance a repulsão entre eles.

O orbital molecular resultante (Fig. 9.5b) é a soma dos orbitais $1s_A$

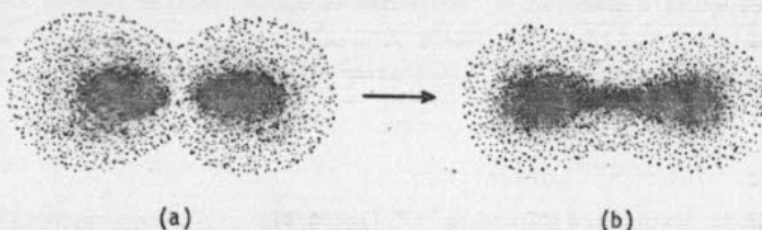



Fig. 9.5 - *O nível fundamental de H_2^+.*

e $1s_B$; usando a expressão para o orbital 1s, temos:

$$\psi_1(1) = N\left[e^{-r_A} + e^{-r_B}\right] \tag{9.9}$$

Quando o elétron está próximo ao núcleo A, a variável r_A é pequena e r_B é grande, de modo que o primeiro têrmo predomina, dando uma função aproximada por $1s_A$. Analogamente, a função $\psi_1(1)$ é aproximada por $1s_B$ quando o elétron está próximo ao núcleo B. Assim a combinação, eq. 9.9 é satisfatória em descrever o comportamento do elétron sob a influência de ambos núcleos.

A função da eq. 9.9 é um exemplo de *orbital molecular* obtido como *combinação linear de orbitais atômicos*, OM-CLOA. Neste método, o conjunto de orbitais moleculares $\{\psi_i\}$ de uma molécula é obtido a partir do conjunto de orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$ característicos dos átomos da molécula:

$$\psi_i(1) = \sum_{\mu}^{\infty} c_\mu^{(i)}\phi_\mu(1) \qquad i = 1,2,... \tag{9.10}$$

onde as constantes $c_\mu^{(i)}$ são determinadas variacionalmente. Se a somatória é infinita, os ψ_i são exatos; na prática porém, tal somatória contém apenas alguns orbitais de cada átomo, geralmente os de valência.

O método de OM-CLOA, além de facilitar notavelmente os cálculos, possue a enorme vantagem de que os orbitais moleculares podem ser construidos qualitativamente por simples *inspeção de desenhos* de orbitais atômicos. Ele têm sido largamente utilizado por químicos orgânicos e inorgânicos para calcular propriedades estáticas de moléculas. Recentemente, têm recebido ainda um grande impulso após o descobrimento, em 1965, das regras de Woodward-Hoffman que permitem prever mecanismos de reação [4]. Algumas aplicações à moléculas diatômicas, moléculas pequenas, moléculas com elétrons π e a algumas reações químicas serão referidas neste e nos próximos capítulos.

4 - ORBITAIS MOLECULARES PELO MÉTODO OM-CLOA: ANÁLISE QUALITATIVA.

No método de OM-CLOA, os orbitais moleculares $\{\psi_i\}$ são expandidos, como na eq. 9.10, em termos dos orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$ dos átomos da molécula:

$$\psi_i(1) = \sum_\mu c_\mu^{(i)} \phi_\mu(1) \qquad i = 1,2,\ldots \qquad (9.11)$$

onde o (1) indica funções de um elétron. Para o caso de moléculas diatômicas formadas por átomos da primeira e da segunda fileira da tabela periódica (H,Li,...,F), os orbitais atômicos à serem escolhidos são:

$$1s_A, 1s_B, 2s_A, 2s_B, 2p_{x_A}, 2p_{x_B}, 2p_{y_A}, 2p_{y_B}, 2p_{z_A} \text{ e } 2p_{z_B},$$

de modo que os orbitais moleculares têm a forma:

$$\psi_1(1) = c_1^{(1)} 1s_A(1) + c_2^{(1)} 1s_B(1) + c_3^{(1)} 2s_A(1) + \ldots + c_{10}^{(1)} 2p_{z_B}(1)$$

$$\psi_2(1) = c_1^{(2)} 1s_A(1) + c_2^{(2)} 1s_B(1) + c_3^{(2)} 2s_A(1) + \ldots + c_{10}^{(2)} 2p_{z_B}(1)$$

$$\vdots$$

$$\psi_{10}(1) = c_1^{(10)} 1s_A(1) + c_2^{(10)} 1s_B(1) + c_3^{(10)} 2s_A(1) + \ldots + c_{10}^{(10)} 2p_{z_B}(1)$$

Em princípio, a soma na eq. 9.10 se estende sobre o conjunto total $\{\phi_\mu\}$. Porém, existem umas regras empíricas que permitem simplificar o cálculo dos ψ_i; as funções atômicas que participam da formação de um determinado orbital molecular devem:

(1) ter a mesma simetria em relação ao eixo da molécula.

(2) ter energias aproximadamente iguais.

(3) ter um recobrimento apreciável

A primeira destas regras não envolve nenhuma aproximação: a interação entre orbitais atômicos de diferentes simetrias é identicamente zero. As outras regras, porém, envolvem aproximações e nos cálculos mais precisos elas não são tomadas em consideração. A justificativa destas regras será feita na Sec. 5. Porém é conveniente analisá-las primeiro qualitativamente.

4.1 - Simetria Orbital

Numa molécula diatômica, a simetria que interessa é a relacionada com o eixo z molecular. Se observamos orbitais atômicos de tipo, s, p_z ou d_{z^2} (Fig. 9.6) vemos que a sua simetria com relação ao eixo z é cilindrica, i.e.

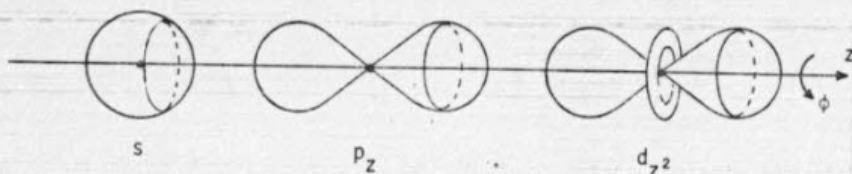



Fig. 9.6 - *Orbitais com simetria σ.*

para um dado valor da coordenada z e a uma certa distância do eixo z, as funções tem o mesmo valor, quàlquer que seja o angulo ϕ em volta do eixo. A dependência angular com ϕ dos orbitais atômicos está relacionada com o número quântico m através da função:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\ e^{im\phi}$$

Neste caso, os três orbitais atômicos correspondem à m=0.

Os orbitais moleculares que podem ser formados por combinação destes orbitais atômicos possuem também a mesma simetria cilîndrica, que, neste caso, se denomina σ. Como a dependência dos orbitais moleculares é também

$$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{im\phi}$$

os orbitais moleculares são também caracterizados pelo valor m=0.

O mesmo não acontece com os orbitais atômicos p_x, p_y, d_{xz} e d_{yz} (Fig.

9.7). Eles têm *um plano nodal que contém o eixo Z*; os valores de ϕ mudam de

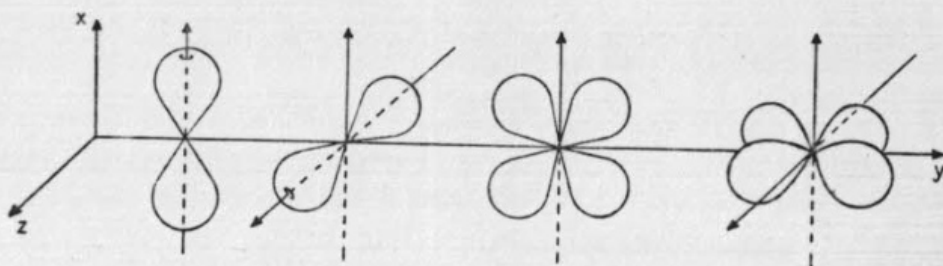



Fig. 9.7 - *Orbitais com simetria* π.

sinal apenas duas vezes ao percorrer uma volta completa ao redor do eixo z; esta simetria se denomina π. Os orbitais atômicos p_x,p_y,d_{xz} e d_{yz} não são autofunções do operador $\hat{L}_z$, sendo combinações lineares de funções com números quânticos m=±1. Consequentemente os orbitais moleculares π formados a partir deles também correspondem à uma mistura de m=1 e m=-1.

Quanto aos orbitais atômicos d_{xy} e $d_{x^2-y^2}$ (Fig. 9.8) eles possuem *dois*

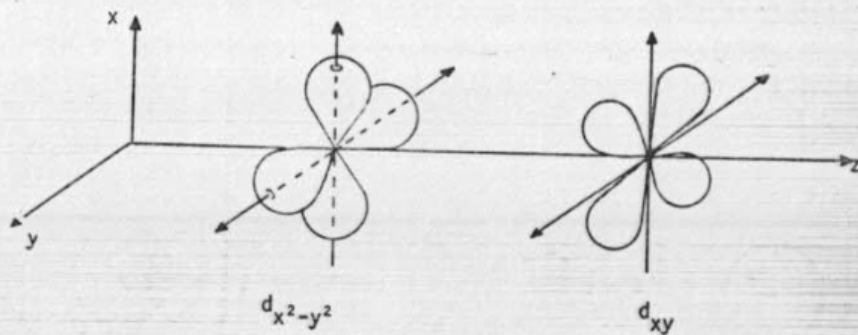



Fig. 9.8 - *Orbitais com simetria* δ.

planos nodais que contém o eixo z e a sua simetria se denomina δ. Correspondem à combinações lineares de funções com m=±2.

De uma maneira geral então, aplicável tanto à orbitais moleculares quanto à orbitais atômicos, as simetrias das funções são determinadas de acordo ao número de planos nodais que contém o eixo molecular, ou de acordo com o autovalor de $\hat{L}_z$:

número de planos nodais	0	1	2
símbolo	σ	π	δ
m	0	±1	±2

4.2 - Energias orbitais

Quando dois orbitais atômicos ϕ_1 e ϕ_2 pertencentes à atomos diferentes se combinam para formar dois orbitais moleculares:

$$\psi_1 = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

e

$$\psi_2 = c_1'\phi_1 + c_2'\phi_2$$

o resultado é *sempre* uma combinação ligante e uma antiligante. Dois casos bem distintos podem ocorrer (Fig. 9.9): se as energias ε_1 e ε_2 dos orbitais

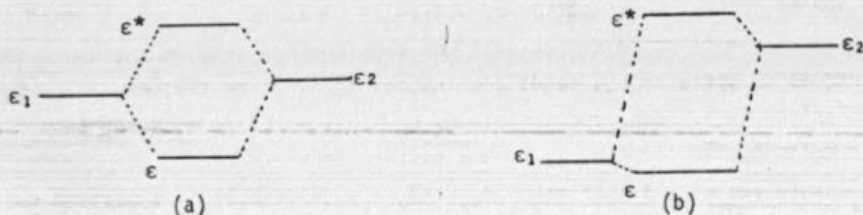



Fig. 9.9 - *Energias orbitais.*

atômicos ϕ_1 e ϕ_2 são parecidas (Fig. 9.9a) as energias resultantes ε e ε^* são bem diferentes das dos orbitais atômicos. Se as energias de ϕ_1 e ϕ_2 são bem diferentes (Fig. 9.9b), praticamente não há interação entre os orbitais atômicos e as energias dos orbitais moleculares são:

$$\varepsilon \simeq \varepsilon_1 \quad \text{e} \quad \varepsilon^* \simeq \varepsilon_2$$

Em ambos os casos porém a energia ε é menor que ε_1 e ε_2, e a energia ε^* é maior que ε_1 e ε_2.

4.3 - Recobrimento de orbitais

Temos definido a *integral de recobrimento* entre dois orbitais ϕ_1 e ϕ_2 como:

$$\int_{\substack{\text{todo o}\\ \text{espaço}}} \phi_1^*(1)\phi_2(1)d\tau_1$$

Talvez não seja evidente a relação entre essa integral e a representação qualitativa pictórica do recobrimento entre dois orbitais (Fig. 9.10). O valor

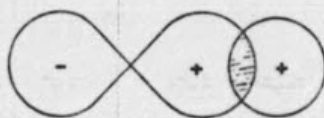



Fig. 9.10 - *Recobrimento entre orbitais.*

numérico da função de onda ϕ_i num determinado ponto do espaço pode ser positivo, negativo ou zero. Assim o valor numérico do produto $\phi_i^*\phi_j$ num determinado ponto do espaço, pode também ser positivo, negativo ou zero. Desde que as funções ϕ_i e ϕ_j são representadas de maneira que os lóbulos da figura contenham praticamente toda a probabilidade, podemos supor que ϕ_i e ϕ_j tendem a zero fora do lóbulo; é evidente então que o produto $\phi_i^*\phi_j$ é diferente de zero apenas na região listrada (Fig. 9.10), que é aquela onde nenhuma das duas funções é zero. Assim, a integral sobre todo o espaço é reduzida a integral sobre a região listrada.

O recobrimento pode ser positivo,negativo ou zero, e pode ainda ter partes positivas e partes negativas (Fig. 9.11). Se é positivo, as duas

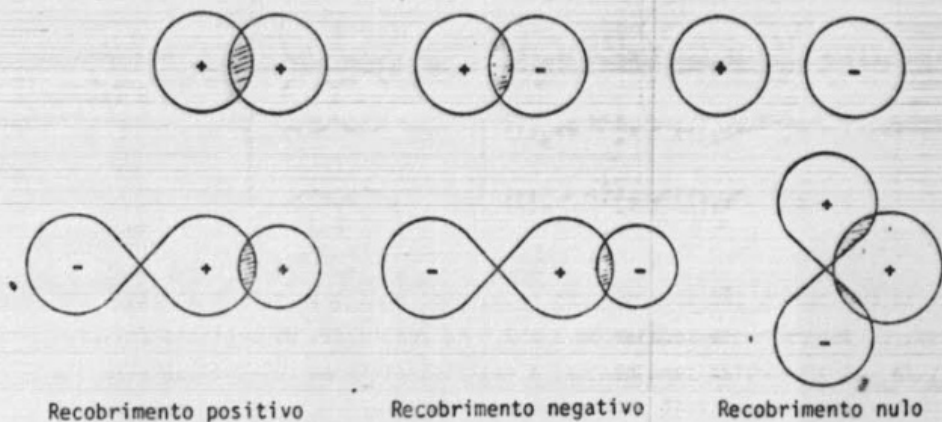



Fig. 9.11 - *Diversos tipos de recobrimento entre orbitais atômicos.*

funções têm o mesmo sinal na intersecção: o resultado é que a função

$$\psi = \phi_1+\phi_2$$

é *ligante*, pois na intersecção a função é maior que nos orbitais atômicos, correspondendo-lhe uma probabilidade maior de se encontrar o elétron entre os núcleos A e B. Se porém o recobrimento é negativo, ϕ_1 e ϕ_2 tem sinais opostos na intersecção; a função

$$\psi = \phi_1+\phi_2$$

muda de sinal na região entre os núcleos indicando a existência de um plano nodal, onde a densidade de probabilidade tende a zero.

Assim, de uma maneira geral, quando o recobrimento é positivo, a função é *ligante*, quando é zero, a função é *não ligante*, quando é negativo, a função é *antiligante* (e se indica com um asterístico).

4.4 - Aplicação ao H_2^+.

Os orbitais atômicos do H_2^+ podem ser classificados em pequenos grupos que satisfazem as regras acima. Por exemplo: $(1s_A,1s_B)$;$(2s_A,2s_B)$; $(2p_{zA}, 2p_{zB})$;$(2p_{xA},2p_{xB})$;$(2p_{yA},2p_{yB})$, e os orbitais moleculares podem ser postulados como:

$$\begin{aligned}
\psi_1(1) &= c_1^{(1)}\ 1s_A(1) + c_2^{(1)}\ 1s_B(1)\\
\psi_2(1) &= c_1^{(2)}\ 1s_A(1) + c_2^{(2)}\ 1s_B(1)\\
\psi_3(1) &= c_3^{(3)}\ 2s_A(1) + c_4^{(3)}\ 2s_B(1)\\
\psi_4(1) &= c_3^{(4)}\ 2s_A(1) + c_4^{(4)}\ 2s_B(1)\\
&\vdots
\end{aligned} \qquad (9.20)$$

onde as constantes são determinadas resolvendo para cada par de orbitais atô micos, um determinante secular de 2 x 2. Na realidade, os orbitais $2s_A$,$2s_B$, $2p_{zA}$,$2p_{zB}$ têm energias semelhantes, a mesma simetria em relação ao eixo z e um recobrimento apreciável. Os ψ_3,ψ_4,ψ_5 e ψ_6 deveriam ter sido construidos como CLOA destes quatro orbitais atômicos mas a representação qualitativa se complicaria.

Demonstraremos na Sec. 5 que quando os orbitais moleculares são obtidos pela combinação de dois orbitais atômicos equivalentes (como por exemplo

$1s_A$ e $1s_B$ ou $2p_{zA}$ e $2p_{zB}$), estes podem ser escolhidos de uma maneira muito simples: um como soma, e outro como diferença de orbitais atômicos (Fig.9.12).

Os símbolos g e u na Fig. 9.12 indicam a simetria da função molecular

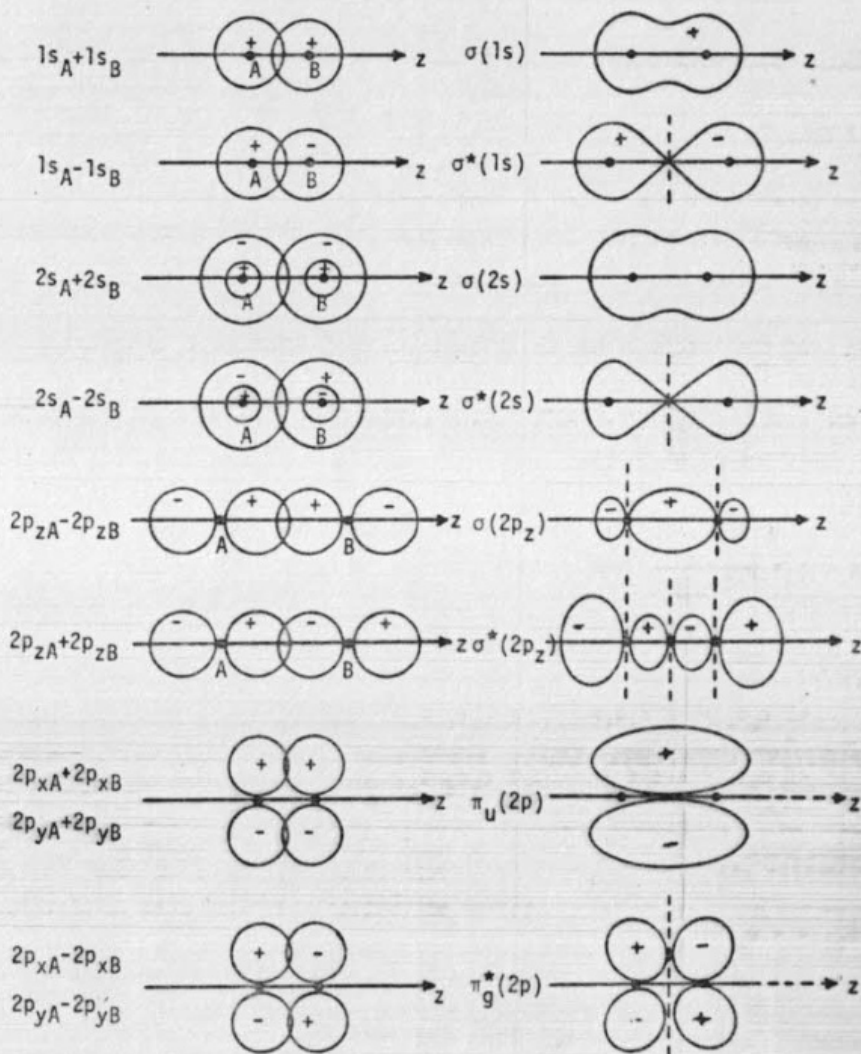



Fig. 9.12 - *Orbitais moleculares de* H_2^+ . - (Notar que na combinação dos orbitais $2p_z$, o orbital molecular ligante é obtido por *diferença* das duas funções atômicas).

com relação à inversão: se, traçando um segmento entre um ponto P qualquer do orbital e o centro de inversão O, e prolongando este segmento além de O até um ponto P' tal que $\overline{OP} = \overline{OP'}$, o valor da função em P' é igual ao da função em P, esta é *simétrica* (gerade) com relação à inversão; se é igual mas de sinal oposto, ela é antisimetrica (ungerade).

5 - *CÁLCULO DE ORBITAIS MOLECULARES*

5.1 - A *Equação Secular*

Em geral, dada uma função de onda aproximada:

$$\Psi = \sum_{i}^{N} c_i \phi_i \qquad (9.11)$$

escrita como combinação linear de um conjunto de funções $\{\phi_i\}$, a determinação das constantes c_i pode ser feita utilizando o princípio variacional, isto é, variando a função Ψ em relação aos parâmetros c_i e achando os valores dos parâmetros para os quais

$$< E > = \frac{\int \Psi^* \bar{H} \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau}$$

é mínima. Substituindo Ψ pela expressão (9.11), temos:

$$E = \frac{<\sum_k c_k \phi_k | \bar{H} | \sum_i c_i \phi_i>}{<\sum_k c_k \phi_k \mid \sum_i c_i \phi_i>} = \frac{\sum_k \sum_i c_k c_i \, H_{ki}}{\sum_k \sum_i c_k c_i \, S_{ki}} \qquad (9.12)$$

onde

$$H_{ki} = < \phi_k | \bar{H} | \phi_i > \qquad (9.13)$$

e

$$S_{ki} = < \phi_k \mid \phi_i > \qquad (9.14)$$

A energia E é uma função de n variáveis independentes $c_1, c_2, \ldots, c_N$. Uma condição necessária para um mínimo em < E > é que suas derivadas em relação à cada variável sejam zero,

$$\frac{\partial \langle E \rangle}{\partial c_j} = 0 \qquad j = 1,2,\dots,N \tag{9.15}$$

ou seja:

$$\frac{2(\sum_i H_{ji}c_i)(\sum_k \sum_i S_{ki}c_k c_i) - 2(\sum_i S_{ji}c_i)(\sum_k \sum_i H_{ki}c_k c_i)}{(\sum_k \sum_i S_{ki}c_k c_i)^2} = 0$$

$$\frac{2\sum_i H_{ij}c_i}{\sum_k \sum_i S_{ki}c_k c_i} - \frac{2\sum_i S_{ji}c_i}{\sum_k \sum_i S_{ki}c_k c_i} \cdot \frac{\sum_k \sum_i H_{ki}c_k c_i}{\sum_k \sum_i S_{ki}c_k c_i} = 0$$

O segundo fator do segundo têrmo é E (eq. 9.12). Multiplicando ambos os têrmos por $\sum_k \sum_i S_{ki}c_k c_i$ obtemos finalmente:

$$\sum_i (H_{ji} - E\, S_{ji})c_i = 0 \qquad j = 1,2,\dots,N \tag{9.16}$$

ou, em notação matricial,

$$\left[\mathbf{H} - E\,\mathbf{S}\right]\mathbf{C} = 0 \tag{9.17}$$

As eqs. 9.16 e 9.17 são chamadas de *equações seculares*. A condição para que sejam satisfeitas é que:

$$\det(\mathbf{H} - E\,\mathbf{S}) = 0 \tag{9.18}$$

e este determinante recebe o nome de *determinante secular*. As raízes do determinante são os autovalores E_n de $\hat{H}$. A cada autovalor corresponde um conjunto de coeficientes $\{c_i^{(n)}\}$ que caracterizam a autofunção Ψ_n. Um exemplo de resolução de um sistema de equações seculares, obtenção de autovetores e autovalores será realizado na próxima secção.

5.2 - *Blocagem do determinante secular. Exemplo: a molécula de H_2^+.*

Os orbitais atômicos de base para H_2^+ (como para todas as moléculas diatômicas formadas por átomos da primeira e da segunda fileira da tabela periódica) são dez, que numeramos de maneira seguinte :

Número	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5	ϕ_6	ϕ_7	ϕ_8	ϕ_9	ϕ_{10}
Símbolo	$1s_A$	$1s_B$	$2s_A$	$2s_B$	$2p_{zA}$	$2p_{zB}$	$2p_{xA}$	$2p_{xB}$	$2p_{yA}$	$2p_{yB}$

O determinante secular é de dimensão 10 X 10:

$$\begin{vmatrix} H_{11}-ES_{11} & H_{12}-ES_{12} & \cdots & H_{1,10}-ES_{1,10} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-ES_{22} & \cdots & \cdot \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ H_{10,1}-ES_{10,1} & & \cdots & H_{10,10}-ES_{10,10} \end{vmatrix}$$

onde:

$$H_{11} = \int \phi_1(1)\hat{H}(1)\phi_1(1)d\tau_1 = \int 1s_A \; \hat{H} \; 1s_A \; d\tau$$

($\hat{H}$ é o Hamiltoniano da eq. 9.2),

$$H_{12} = \int 1s_A \; \hat{H} \; 1s_B \; d\tau$$

$$\vdots$$

$$H_{1,10} = \int 1s_A \; \hat{H} \; 2p_{yB} \; d\tau$$

e

$$S_{11} = \int 1s_A . 1s_A \; d\tau$$

$$S_{12} = \int 1s_A . 1s_B \; d\tau$$

$$\vdots$$

$$S_{1,10} = \int 1s_A . 2p_{yB} \; d\tau$$

Felizmente muitas destas integrais são iguais entre si, ou se anulam, ou são iguais a 1, e o problema pode ser rapidamente simplificado:

(1) É uma propriedade dos operadores hermitianos reais que as matrizes que os representam em conjuntos de base reais são simétricas. Com efeito, um operador hermitiano $\hat{O}$ é definido pela relação:

$$\int \Psi_i^*(\hat{O}\Psi_j)d\tau = \int (\hat{O}^*\Psi_i^*) \; \Psi_j \; d\tau = \int \Psi_j(\hat{O}^*\Psi_i^*)d\tau$$

No caso de funções reais e de operadores reais como $\hat{H}$ e $\hat{1}$, e na base de orbitais atômicos temos, simplesmente:

$H_{\mu\nu} = H_{\nu\mu}$

$S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}$

Deste modo, precisamos calcular apenas os elementos da diagonal e todos os que estiverem, por exemplo, acima da diagonal. Dos 100 elementos do determinate, é preciso calcular:

$$(\frac{100-10}{2}) + 10 = 55 \text{ elementos}$$

ou, no caso geral de uma matriz de dimensão N

$$\frac{N(N+1)}{2} \text{ elementos.}$$

(2) Os orbitais atômicos estão geralmente normalizados:

$S_{\mu\mu} = 1$

(3) Os orbitais atômicos sobre um mesmo átomo são ortogonais:

$S_{\mu\nu} = 0$ (ϕ_μ e ϕ_ν sobre o mesmo átomo)

(4) As integrais H_{11} e H_{22} são iguais pois se referem à orbitais equivalentes. Analogamente:

$H_{11} = H_{22}$ $H_{33} = H_{44}$

$H_{55} = H_{66}$ $H_{77} = H_{88} = H_{99} = H_{10,10}$

$H_{13} = H_{24}$ $H_{14} = H_{23}$

$H_{15} = H_{26}$ $H_{16} = H_{25}$

$H_{35} = H_{46}$ $H_{36} = H_{45}$

$H_{7,8} = H_{9,10}$ $S_{14} = S_{23}$

$S_{16} = S_{25}$ $S_{36} = S_{45}$

$S_{78} = S_{9,10}$

(5) Quanto as integrais $H_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ que não mencionamos, estas são zero porque ϕ_μ e ϕ_ν não possuem a mesma simetria. Os orbitais $1s_A$, $1s_B$, $2s_A$, $2s_B$, $2p_{zA}$ e $2p_{zB}$ são de tipo σ, enquanto que os outros são de tipo π. Assim:

$$H_{1\mu}=H_{2\mu}=H_{3\mu}=H_{4\mu}=H_{5\mu}=H_{6\mu} = 0 \qquad \mu = 7,8,9,10.$$

As relações adicionais

$$H_{79}=H_{7,10}=H_{89}=H_{8,10} = 0$$

podem ser facilmente demonstradas utilizando as definições de ϕ_{2p_x} e ϕ_{2p_y} em têrmos dos autovalores de $\hat{L}_z$: os orbitais de tipo σ são autofunções de L_z com autovalor zero; os de tipo π correspondem aos autovalores ± 1.

O mesmo ocorre com as integrais de recobrimento:

$$S_{1\mu}=S_{2\mu}=S_{3\mu}=S_{4\mu}=S_{5\mu}=S_{6\mu} = 0 \qquad \mu = 7,8,9,10$$

e

$$S_{79}=S_{7,10}=S_{89}=S_{8,10} = 0$$

As simplificações (1) a (5) são de carãter geral e não envolvem nenhuma aproximação adicional. O determinante secular pode ser reescrito como:

$$\begin{vmatrix}
H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} & H_{13} & H_{14}-ES_{14} & H_{15} & H_{16}-ES_{16} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & H_{11}-E & H_{14}-ES_{14} & H_{13} & H_{16}-ES_{16} & H_{15} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & H_{33}-E & H_{34}-ES_{34} & H_{35} & H_{36}-ES_{36} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & H_{33}-E & H_{36}-ES_{36} & H_{35} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & H_{55}-E & H_{56}-ES_{56} & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & H_{55}-E & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 & & & & & & H_{77}-E & H_{78}-ES_{78} & 0 & 0 \\
 & & & & & & & H_{77}-E & 0 & 0 \\
 & & & & & & & & H_{77}-E & H_{78}-ES_{78} \\
 & & & & & & & & & H_{77}-E
\end{vmatrix}$$

onde temos indicado apenas o triângulo superior, jã que o restante ẽ simétrico em relação ã diagonal. Observamos que o determinante pode ser "blocado", isto ẽ, separado em blocos (determinantes) menores, independentes, de modo que cada um dos novos blocos deve ser igual a zero.

5.3 - *Resolução dos blocos do determinante: autofunções e autovalores*

Consideremos os orbitais moleculares ψ_7 e ψ_8 relativos ao bloco (7,8) do determinante secular:

$$\psi_7 = c_7^{(7)}\phi_7 + c_8^{(8)}\phi_8$$

e

$$\psi_8 = c_7^{(8)}\phi_7 + c_8^{(8)}\phi_8$$

que são soluções da equação secular:

$$\begin{bmatrix} H_{77}-E & H_{78}-ES_{78} \\ H_{78}-ES_{78} & H_{77}-E \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_7 \\ c_8 \end{bmatrix} = 0 \qquad (9.19)$$

A avaliação das integrais H_{77},H_{78} e S_{78} não é trivial. As duas primeiras são integrais sobre o operador

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} + \frac{1}{R}$$

com as funções atômicas:

$$\phi_7 = 2p_{xA} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\, r_A e^{-\frac{r_A}{2}} \operatorname{sen}\theta_A \cos\phi_A$$

e

$$\phi_8 = 2p_{xB} = \frac{1}{\sqrt{32\pi}}\, r_B e^{-\frac{r_B}{2}} \operatorname{sen}\theta_B \cos\phi_B$$

Existem programas de computador para calcular as integrais em função dos parâmetros das funções atômicas e da distância internuclear [5]. Entretanto, mesmo sem resolve-las é possível chegar à resultados interessantes em termos delas.

Consideremos o determinante secular do bloco (7,8):

$$\begin{vmatrix} H_{77}-E & H_{78}-ES_{78} \\ H_{78}-ES_{78} & H_{77}-E \end{vmatrix} = 0$$

e o desenvolvamos:

$$(H_{77}-E)^2 = (H_{78}-ES_{78})^2$$

$$H_{77}-E = \pm(H_{78}-ES_{78})$$

de onde:

$$E_{\pm} = \frac{H_{77} \pm H_{78}}{1 \pm S_{78}} \qquad (9.20)$$

As integrais H_{77} e H_{78} são negativas, enquanto que S_{78} é positiva. É possível demonstrar que:

$$E_{+} = E_7 = \frac{H_{77} + H_{78}}{1 + S_{78}}$$

é menor que:

$$E_{-} = E_8 = \frac{H_{77} - H_{78}}{1 - S_{78}}$$

e que estas estão distribuidas com relação às energias dos orbitais atômicos $2p_{xA}$ e $2p_{xB}$ da maneira indicada na Fig. 9.13. (Note-se que E_7 e E_8 não são simétricas com relação à $E(2p_x)$).

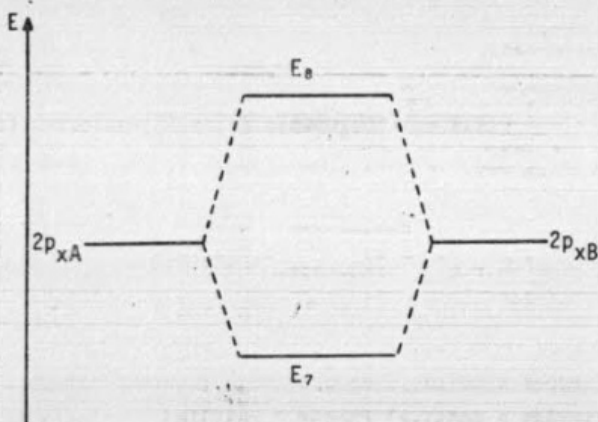



Fig. 9.13 - *Distribuição dos níveis de energia dos orbitais moleculares com relação às energias dos orbitais atômicos.*

Calculemos o autovetor correspondente ao autovalor E_7. Para isso, substituimos E por E_7 na equação secular (9.19) e multiplicamos as matrizes. Temos:

$$\begin{cases} (H_{77}-E_7)c_7^{(7)} + (H_{78}-E_7S_{78})c_8^{(7)} = 0 \\ \\ (H_{78}-E_7S_{78})c_7^{(7)} + (H_{77}-E_7)c_8^{(7)} = 0 \end{cases} \qquad (9.21)$$

(O conjunto de equações tem sido obtido em forma geral e é válido tanto para E_7 como para E_8). As eqs. 9.21 não são independentes entre si por serem

ambas iguais a zero. De uma maneira geral, para qualquer sistema de N equações lineares e homogêneas em N incógnitas, apenas (N-1) equações são independentes, e a resolução do sistema fornece o valor das N incógnitas em termos de uma delas. Para se determinar esta última é necessária outra equação independente que, no caso, é a equação de normalização. Consideremos então somente uma das equações do sistema (9.27), por exemplo, a primeira. Se $(H_{77}-E_7)$ é diferente de zero, podemos escrever:

$$\frac{c_7^{(7)}}{c_8^{(7)}} = - \frac{H_{78} - E_7 S_{78}}{H_{77} - E_7}$$

e, substituindo E_7 pelo valor dado na eq. 9.20:

$$\frac{c_7^{(7)}}{c_8^{(7)}} = 1$$

ou seja $c_7^{(7)} = c_8^{(7)}$. Assim:

$$\psi_7 = c_7^{(7)} \left[\phi_7 + \phi_8\right]$$

A constante $c_7^{(7)}$ é então determinada pela condição de normalização do orbital molecular:

$$\int \psi_7^* \, \psi_7 \, d\tau = 1$$

$$\left[c_7^{(7)}\right]^2 \int (\phi_7 + \phi_8)^2 d\tau = 1$$

$$\left[c_7^{(7)}\right]^2 \left[2 + 2S_{78}\right] = 1$$

$$c_7^{(7)} = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{78}}}$$

e

$$\psi_7(1) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{78}}} \left[2p_{xA}(1) + 2p_{xB}(1)\right]$$

Analogamente, para o autovalor E_8, a equação secular fornece:

$$\frac{c_7^{(8)}}{c_8^{(8)}} = - \frac{H_{78} - E_8 S_{78}}{H_{77} - E_8}$$

de onde, após substituição de E_8, achamos:

$$c_7^{(8)} = - c_8^{(8)}$$

e, finalmente:

$$\psi_8(1) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{78}}}\left[2p_{xA}(1) - 2p_{xB}(1)\right]$$

Os orbitais moleculares $\psi_7(1)$ e $\psi_8(1)$ são os $\pi_\mu(2p_x)$ e $\pi_g^*(2p_x)$ da Fig. 9.12.

A resolução do bloco (9,10) é exatamente análoga e conduz à:

$$\psi_9(1) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{9,10}}}\left[2p_{yA}(1) + 2p_{yB}(1)\right]$$

e

$$\psi_{10}(1) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{9,10}}}\left[2p_{yA}(1) - 2p_{yB}(1)\right]$$

cujas energias orbitais, E_9 e E_{10} são iguais, respectivamente à E_7 e E_8, de modo que os orbitais moleculares ψ_7 e ψ_9 são degenerados entre si, o mesmo acontecendo com ψ_8 e ψ_{10}.

Para o bloco maior, porém, é necessário resolver um determinante de 6X6. Se fazemos a aproximação adicional de que, como os orbitais 1s tem energias bem diferentes dos 2s e dos 2p eles se misturam pouco, podemos separar o bloco de 6X6 da maneira seguinte:

$$\left|\begin{array}{cc:cccc}
H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} & \simeq 0 & \simeq 0 & \simeq 0 & \simeq 0 \\
 & H_{11}-E & \simeq 0 & \simeq 0 & \simeq 0 & \simeq 0 \\
\hdashline
 & & H_{33}-E & H_{34}-ES_{34} & H_{35} & H_{36}-ES_{36} \\
 & & & H_{35}-E & H_{36}-ES_{36} & H_{35} \\
 & & & & H_{55}-E & H_{56}-ES_{56} \\
 & & & & & H_{55}-E
\end{array}\right|$$

num bloco de 2X2 e um de 4X4. Novamente, a resolução do bloco (1,2) é análoga à do (7,8) e o resultado é:

$$\psi_1(1) = \frac{1}{\sqrt{2 + 2S_{12}}}\left(1s_A(1) + 1s_B(1)\right)$$

e

$$\psi_2(1) = \frac{1}{\sqrt{2 - 2S_{12}}}\left(1s_A(1) - 1s_B(1)\right.$$

Estes são os orbitais moleculares $\sigma_g(1s)$ e $\sigma_u^*(1s)$ da Fig. 9.12. A resolução do bloco 4X4 é bem mais demorada. Se fizermos a suposição, muito drástica,

de que podemos desprezar a interação entre os orbitais 2s e $2p_z$, obtemos mais dos blocos, e os resultados são os apresentados na Fig. 9.12.

5.4 - *Diagrama de níveis para H_2^+.*

O diagrama de níveis para H_2^+ é indicado esquemàticamente na Fig. 9.14. Para esta molécula o único elétron ocupa o orbital $\sigma_g(1s)$, que é ligante: assim, é de se esperar que a molécula seja estável.

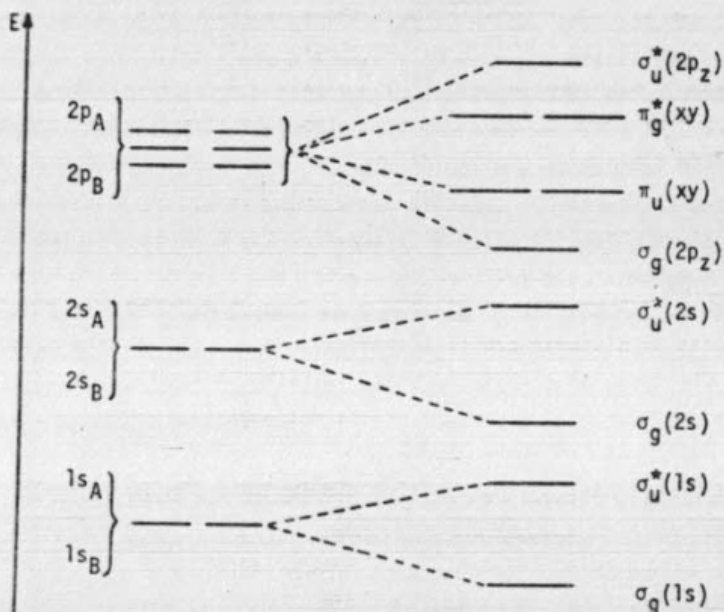



Fig. 9.14 - *Diagrama de níveis para moléculas homonucleares formadas por átomos da primeira fileira.*

6 - *MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES: Tratamento Qualitativo.*

No modelo de partículas independentes para moléculas diatômicas, utilizam-se orbitais moleculares do tipo dos de H_2^+ e aplica-se o *princípio de aufbau* como no caso dos átomos multieletrônicos. Assim, por exemplo, a configuração do estado fundamental da molécula de hidrogênio, H_2, é:

$$\left[\sigma_g(1s)\right]^2$$

e a do nitrogênio (Z=14):

$$\left[\sigma_g(1s)\right]^2\left[\sigma_u^*(1s)\right]^2\left[\sigma_g(2s)\right]^2\left[\sigma_u^*(2s)\right]^2\left[\sigma_g(2p_z)\right]^2\left[\pi_u(xy)\right]^4$$

Para escrever esta última, precisamos estar certos de que a ordem dos níveis é a indicada na Fig. 9.14. A única modificação que pode ocorrer é a inversão dos níveis $\sigma_g(2p_z)$ e $\pi_u(xy)$, devida à quase degenerescência entre as energias dos orbitais atômicos 2s e $2p_z$. Com efeito, na secção anterior mencionamos que as combinações lineares entre os orbitais atômicos $2s_A$, $2s_B$, $2p_{zA}$ e $2p_{zB}$ deveriam ser obtidas por resolução do determinante secular de 4X4 envolvendo conjuntamente os quatro orbitais. Pode-se demonstrar, utilizando a teoria de perturbações, que o efeito de misturar orbitais quase degenerados é de diminuir a energia dos orbitais moleculares de menor energia e aumentar a dos de maior energia (Fig. 9.15b). Desta maneira, o terceiro orbital molecular formado a partir de $2s_A$, $2s_B$, $2p_{zA}$ e $2p_{zB}$, correspondente ao orbital molecular que chamamos de $\sigma_g(2p_z)$ na Fig. 9.14, passa a ter uma energia maior que a do orbital $\pi_u(xy)$.

O efeito de misturar orbitais atômicos quase degenerados é maior quanto mais próximas são as energias destes orbitais. Assim, ele deve decrescer ao passar de Li_2 a F_2. A ordem dos níveis moleculares:

$$\sigma_g(1s) < \sigma_u^*(1s) < \sigma_g(2s) < \sigma_u^*(2s) < \pi_u(xy) < \sigma_g(2p_z) < \pi_g^*(xy) < \sigma_u^*(2p_z)$$

vale para todas as moléculas diatômicas homonucleares da primeira fileira, excepto as de O_2 e F_2.

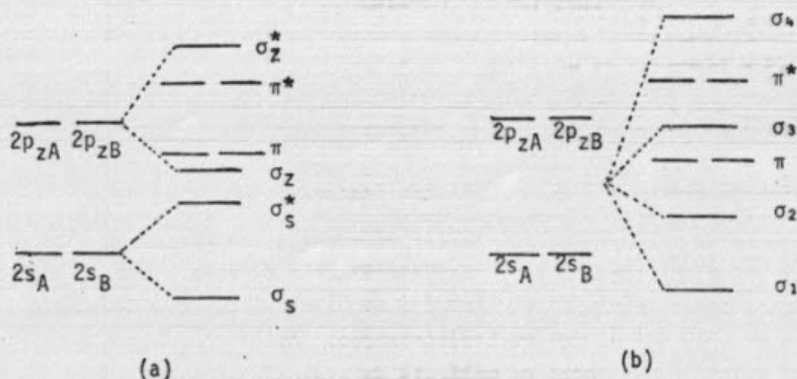



Fig. 9.15 - *Efeito, sobre os orbitais moleculares, da interação entre orbitais atômicos de energias próximas.*

Consideremos a molécula O_2 (16 elétrons). A configuração do estado fundamental é:

$$KK\left[\sigma_g(2s)\right]^2\left[\sigma_u^\star(2s)\right]^2\left[\sigma_g(2p_z)\right]^2\left[\pi_u(xy)\right]^4\left[\pi_g^\star(xy)\right]^2$$

onde o símbolo KK indica que, à distância internuclear de equilíbrio, os orbitais 1s dos átomos não têm recobrimento apreciável e podem ser considerados como não ligantes. A regra de Hund exige que os dois últimos elétrons sejam colocados, um em cada orbital $\pi_g^\star(xy)$. A consequência destes elétrons estarem desemparelhados é que a molécula de O_2 é paramagnética, ou seja, se comporta num campo magnético como um pequeno imã que se orienta na direção do campo.

Em geral, a estabilidade de uma molécula é proporcional à diferença entre o número de orbitais ligantes e antiligantes ocupados. Se esta diferença é 2, como no caso do F_2, os átomos de F estão ligados por uma ligação simples; se é 4, como em O_2, a ligação é dupla; se é 6, como em N_2, a ligação é tripla. Por outro lado, se é zero como em He_2, Be_2, Ne_2, a molécula é provavelmente instável.

7 - *TERMOS ESPECTROSCÓPICOS*

Os estados das moléculas podem ser sempre classificados de acordo com a simetria das funções de onda em relação aos elementos de simetria moleculares. Na linguagem mecânico-quântica estes são os operadores que comutam com o Hamiltoniano total (ver Cap. VI). Em particular, em moléculas lineares:

$$\left[\hat{L}_z,\hat{H}\right] = 0, \quad \left[\hat{S}^2,\hat{H}\right] = 0 \quad e \quad \left[\hat{S}_z,\hat{H}\right] = 0$$

e os estados podem ser caracterizados pelos autovalores dos operadores $\hat{L}_z$, $\hat{S}^2$ e $\hat{S}_z$.

7.1 - *Termos Espectroscópicos de H_2^+.*

O estado do sistema se representa por um símbolo

$$^{2S+1}\Lambda$$

semelhante ao utilizado em átomos. A letra S indica o spin, e a letra Λ corresponde ao número quântico:

$$\lambda = |m|$$

de acordo com a seguinte nomenclatura:

Λ	0	1	2	3	4
letra	Σ	Π	Δ	Φ	Γ

Assim, o nível fundamental de H_2^+ é um "doblete sigma":

$$^2\Sigma$$

e o primeiro estado excitado, cuja configuração é:

$$\sigma^*(1s)$$

é também um $^2\Sigma$.

Costuma-se ainda acrescentar o símbolo g ou u para indicar a simetria com relação ao centro de inversão. Assim, por exemplo o estado excitado $\pi_u(2p_x)$ dá o termo espectroscópico

$$^2\Pi_u$$

7.2 - *Termos Espectroscópicos para mais de um elétron.*

Para sistemas com mais de um elétron o número quântico M é:

$$M = m_1+m_2+\ldots+m_N$$

e o spin total é obtido por acoplamento dos vetores $\vec{s}_i$, como no caso de átomos (Cap. VII).

Consideremos a configuração do estado fundamental da molécula de H_2:

$$\left[\sigma_g(1s)\right]^2$$

O valor de M é:

$$M = 0+0 = 0$$

Os spins devem necessariamente ser antiparalelos:

$$M_s = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$$

e, como os dois orbitais são simétricos (gerade) com relação à inversão, a

função total também o é. Assim o termo espectroscópico é:

$$^1\Sigma_g$$

Consideremos agora a configuração do estado fundamental da molécula de O_2:

$$\left[\sigma_g(1s)\right]^2\left[\sigma_u^*(1s)\right]^2\left[\sigma_g(2s)\right]^2\left[\sigma_u^*(2s)\right]^2\left[\sigma_g(2p_z)\right]^2\left[\pi_u(2p_x,2p_y)\right]^4\left[\pi_g^*(2p_x,2p_y)\right]^2$$

Os orbitais $\pi_u(2p_x)$, $\pi_u(2p_y)$, $\pi_g^*(2p_x)$ e $\pi_g^*(2p_y)$ não são autofunções de $\bar{L}_z$, assim não possuem valores de m definidos. Entretanto podemos reescrever a configuração do O_2 em termos dos orbitais

$\pi_u(2p^1)$, $\pi_u(2p^{-1})$, $\pi_g^*(2p^1)$ e $\pi_g^*(2p^{-1})$ como:

$$\left[\sigma_g(1s)\right]^2\left[\sigma_u^*(1s)\right]^2\left[\sigma_g(2s)\right]^2\left[\sigma_u^*(2s)\right]^2\left[\sigma_g(2p_z)\right]^2\left[\pi_u(2p^1,2p^{-1})\right]^4\left[\pi_g^*(2p^1,2p^{-1})\right]^2$$

A contribuição dos orbitais σ ao valor de M é zero. A dos dois orbitais $\pi_u(2p^1)$ e $\pi_u(2p^{-1})$ é também zero pois ambos estão ocupados pelo mesmo número de elétrons. Para determinar a contribuição dos orbitais π_g^* porém deve-se decidir como estão colocados os elétrons; o problema é análogo ao da determinação dos termos espectroscópicos da configuração atômica p^2. Neste caso, é π^2 e as possibilidades são:

π^1	π^{-1}	M	M_S
↑	↑	0	1
↑	↓	0	0
↓	↑	0	0
↓	↓	0	-1
↑↓	—	2	0
—	↑↓	-2	0

Como o valor máximo de M é 2, haverá um termo $\Lambda=2$ com componentes $M=\pm2$ e com spin $S=0$:

$$^1\Delta$$

Os outros termos tem $M=0$, associados à $S=0$ com $M_S=0$, e à $S=1$ com $M_S=0,\pm1$ e são:

$^3\Sigma$ e $^1\Sigma$

A simetria com relação à inversão é de tipo gerade porque:

$$g \times g = g$$
$$u \times u = g$$
$$g \times u = u$$

ou seja que todos os orbitais moleculares completos são necessariamente gerade, sobrando, no nosso caso, apenas dois orbitais gerade.

Finalmente, os termos espectroscópicos são:

$$^1\Delta_g, \quad ^3\Sigma_g \quad e \quad ^1\Sigma_g$$

De acordo com a regras de Hund, o nível fundamental corresponde ao triplete.

Para os estados Σ costuma-se ainda acrescentar um superíndice + ou - para indicar o comportamento da função de onda sob reflexão num plano *que contém* o eixo molecular z. O efeito desta reflexão é transformar o ângulo ϕ em $-\phi$, deixando as coordenadas r_A e r_B intactas. Assim, a função $e^{im\phi}$ é transformada em $e^{-im\phi}$ e:

$$\sigma \leftrightarrow \sigma$$
$$\pi^1 \leftrightarrow \pi^{-1}$$
$$\delta^2 \leftrightarrow \delta^{-2}$$

de modo que somente os orbitais com m>0 são afetados. No caso dos termos Σ da molécula de O_2, há um número igual de π^1 e de π^{-1} de modo que a função é simétrica com relação à reflexão num plano que contém o eixo z. Os termos espectroscópicos completos são:

$$^3\Sigma_g^+ \quad e \quad ^1\Sigma_g^+$$

8 - MOLÉCULAS DIATÔMICAS HOMONUCLEARES: *Tratamento Quantitativo*

A análise qualitativa feita na Sec. 5 deixou, evidentemente, muitos pontos a serem resolvidos. Em particular:

(1) qual é a expressão analítica dos orbitais moleculares $\sigma_g(1s)$, $\sigma_u^*(1s)$, $\sigma_g(2s)$,..., para moléculas com mais de um elétron?

(2) quais as energias orbitais?

Dentro do esquema de partículas independentes, ou seja, considerando que a função de onda total Ψ é um produto antisimetrizado de funções de um elétron, $\{\psi_i\}$, estas são geralmente obtidas por um método de campo autoconsistente (SCF, ver Apêndice 12). O conjunto de orbitais moleculares *exatos* é o de orbitais canônicos de Hartree-Fock. Uma aproximação a estes pode ser conseguida na forma de CLOA, utilizando a teoria de Roothaan-Hartree-Fock, que neste caso, é chamada de SCF-OM-CLOA. À continuação discutiremos os resultados obtidos por Ransil [8] para N_2 com este método. Ransil exprimiu os orbitais moleculares em termos de orbitais de tipo Slater (STO's) para os orbitais atômicos 1s,2s e 2p dos dois átomos: isto é, escolheu:

$$\phi_{n\ell m}^{(r,\theta,\phi)} = S_{n\zeta}(r)Y_{\ell m}(\theta,\phi)$$

com

$$S_{n\zeta}(r) = (2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}\left[(2n)!\right]^{1/2} r^{n-1}e^{-\zeta r}$$

sendo os expoentes ζ determinados pelas regras de Slater (Cap. VII). Os orbitais moleculares σ são combinações lineares dos orbitais $1s_A, 1s_B, 2s_A, 2s_B, 2p_{zA}, 2p_{zB}$; os orbitais π são combinações de $(2p_{xA}, 2p_{xB})$ e de $(2p_{yA}, 2p_{yB})$. Os coeficientes destas funções (que passam a se chamar $1\sigma_g, 2\sigma_g$, etc, já que são combinações de vários tipos de orbitais atômicos; ver Sec.9), assim como as energias calculadas por Ransil são dadas na Tabela 9.1.

É importante notar que em cálculos mais precisos [7], as energias dos orbitais $3\sigma_g$ e $1\pi_u$ se invertem em relação às calculadas por Ransil. Como a diferença de energia é muito pequena, não está claro qual das duas é realmente a menor. O modelo de partículas independentes pode não ser válido nestes casos, já que a repulsão eletrônica que foi parcialmente desprezada pode alterar totalmente a representação. Frequentemente, uma mudança na ordem dos níveis altera a simetria do nível fundamental (muda o termo espectroscópico), e como os espectros refletem esta simetria, é possível determinar experimentalmente a ordem dos níveis orbitais. No caso do N_2, porém ambos ordenamentos dão o mesmo termo espectral (Fig. 9.16).

É possível estender o tratamento a qualquer molécula diatômica homonuclear, mesmo às formadas por átomos que não pertencem à primeira fileira da tabela periódica. Assim, por exemplo, a configuração eletrônica do Na_2 no nível fundamental é:

$$\text{KKLL}\left[\sigma_g(3s)\right]^2$$

TABELA 9.1

Energias e coeficientes dos orbitais moleculares de N_2 calculados [8] pelo método SCF-OM-CLOA.

	ρ	$1\sigma_g$	$1\sigma_u$	$2\sigma_g$	$2\sigma_u$	$1\pi_{ux}$	$1\pi_{uy}$	$3\sigma_g$
Orbitais Atômicos								
$1s_A$	6,70	0,70447	0,70437	-0,16890	-0,16148			-0,06210
$1s_B$	6,70	0,70447	-0,70437	-0,16890	0,16148			-0,06210
$2s_A$	1,95	0,00842	0,01972	0,48828	0,74124			0,40579
$2s_B$	1,95	0,00842	-0,01972	0,48828	-0,74124			0,40579
$2p_{zA}$	1,95	0,00182	0,00857	0,23970	-0,26578			-0,60324
$2p_{zB}$	1,95	-0,00182	0,00857	-0,23970	-0,26578			0,60324
$2p_{xA}$	1,95					0,62450		
$2p_{xB}$	1,95					0,62450		
$2p_{yA}$	1,95						0,62450	
$2p_{yB}$	1,95						0,62450	
Energias Orbitais hartrees		-15,72176	-15,71965	-1,45241	-0,73066	-0,57951	-0,57951	-0,57951

onde L indica os orbitais atômiços da capa L.

Dada a configuração, a função de onda total no modelo de partículas independentes é o determinante de Slater formado pelos spin-orbitais moleculares $\sigma_g(1s)\alpha$, $\sigma_g(1s)\beta$, $\sigma_u^*(1s)\alpha$, $\sigma_u^*(1s)\beta$, $\sigma_g(2s)\alpha$, ...

$$\Psi_1(1,2,3,\ldots,N) = A\left[\sigma_g(1s)\alpha(1)\sigma_g(1s)\beta(2)\sigma_u^*(1s)\alpha(3)\ldots\right] \qquad (9.29)$$

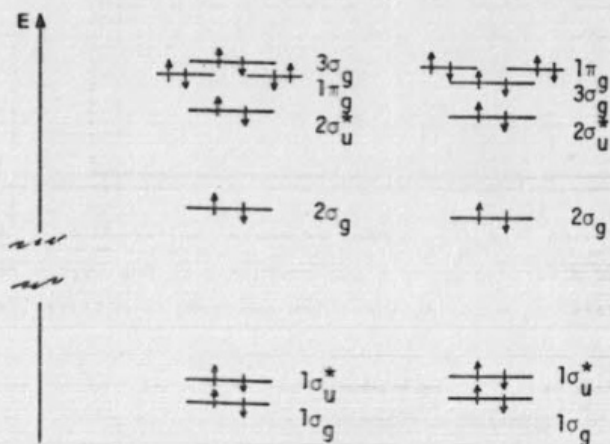



Fig. 9.16 - *Possíveis Ordenamentos dos níveis orbitais de N_2.*

9 - MOLÉCULAS DIATÔMICAS HETERONUCLEARES

O tratamento para moléculas diatômicas heteronucleares é semelhante ao de moléculas homonucleares. Os orbitais moleculares são formados como CLOA, ordenados de acordo com as suas energias e preenchidos por um processo de *aufbau*. A nomenclatura, porém, deve ser alterada porque as moléculas heteronucleares não possuem um centro de inversão, de modo que os subíndices *gerade* e *ungerade* perdem a sua significação. A correlação entre os símbolos para homo e heteronucleares está indicada no quadro seguinte:

homonucleares	$\sigma_g(1s)$	$\sigma_u^*(1s)$	$\sigma_g(2s)$	$\sigma_u^*(2s)$	$\pi_u \begin{cases} 2p_x \\ 2p_y \end{cases}$	$\sigma_g(2p_z)$	$\pi_g^* \begin{cases} 2p_x \\ 2p_y \end{cases}$	$\sigma_u^*(2p_z$
heteronucleares	1σ	2σ	3σ	$4\ \sigma$	1π	5σ	2π	6σ

Consideremos a molécula de HF (10 elétrons). Os átomos H e F têm as configurações:

H : 1s

F : $1s^2 2s^2 2p^5$

As energias de Hartree-Fock para orbitais atômicos estão tabeladas [7] e para estes átomos são:

ÁTOMO	F	H
Energia orbital em hartres 1s	-26,38294	-0,50000
2s	- 1,57255	
2p	- 0,73001	

É evidente que o orbital 1s do F deverá permanecer quase inalterado na molécula de HF devido à grande diferença entre a sua energia e as dos outros orbitais. Também, os orbitais $2p_x$ e $2p_y$ do F não têm com quem se misturar, devido às suas simetrias.

Os resultados do cálculo da molécula de HF pelo método de SCF-OM-CLOA realizado por Ransil [8] se encontram na Tabela 9.2.

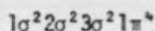
TABELA 9.2

Coeficientes e Energias Orbitais de HF calculados por um método SCF.

Orbitais Atômicos	ζ	1σ	2σ	3σ	$1\pi_x$	$1\pi_y$	4σ
$1s_F$	8,7	0,99627	0,24346	-0,08394			-0,08000
$2s_F$	2,6	0,01632	-0,93218	0,47149			0,55994
$2p_{zF}$	2,6	0,00243	0,09066	-0,68695			0,80646
$1s_H$	1,0	-0,00460	-0,16060	-0,57613			-1,05015
$2p_{xF}$	2,6				1,00000		
$2p_{yF}$	2,6					1,00000	
Energias (hartrees)		-26,13948	-1,47646	-0,56559	-0,46455	-0,46455	0,47711

Notem-se que:

(1) as energias dos orbitais moleculares juntamente com as do quadro de orbitais atômicos permitem traçar o diagrama de níveis Fig. 9.17 e determinar a configuração do nível fundamental da molécula de HF:

$1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 1\pi^4$

(2) Os coeficientes dos orbitais atômicos permitem obter uma imagem qualitativa do arranjo eletrônico na molécula. Com efeito, a contribuição de cada orbital atômico ϕ_μ à um orbital molecular ψ_i, é proporcional ao va-

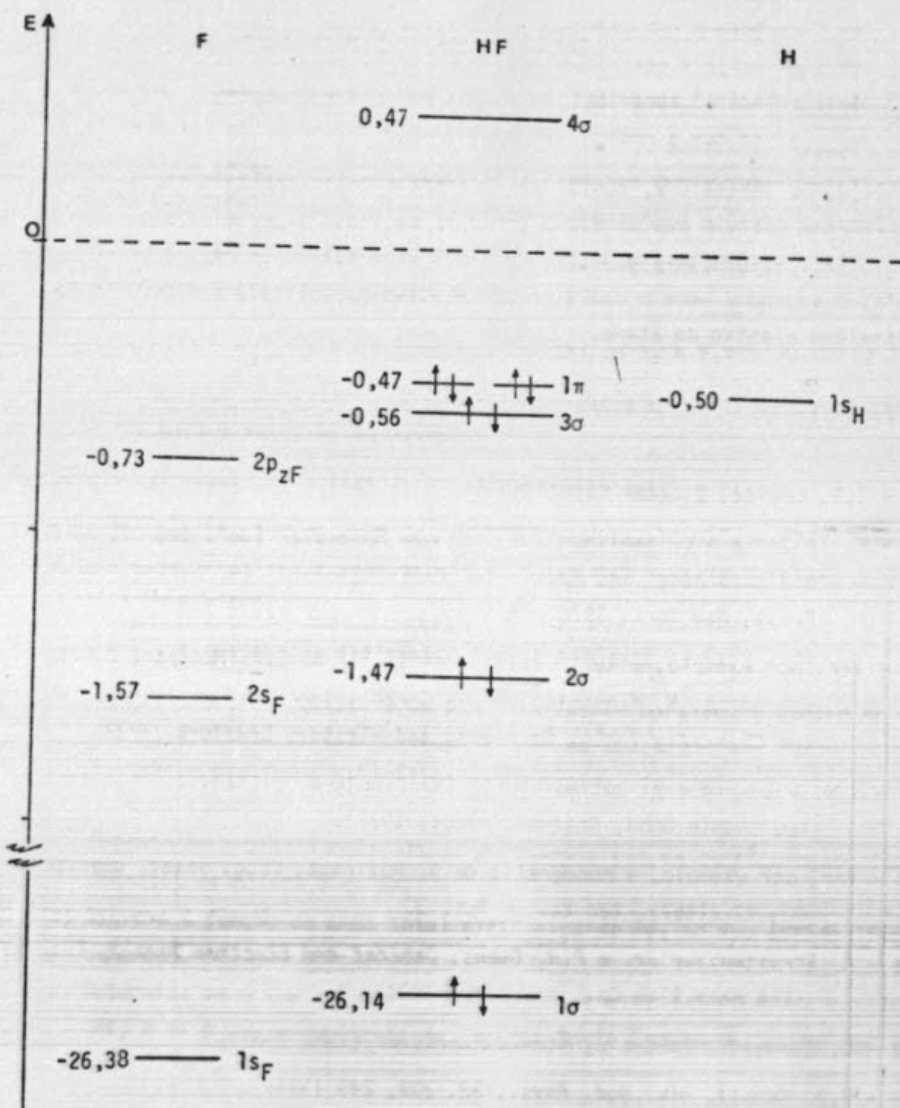



Fig. 9.17 - *Diagrama de níveis comparativo para H,F e HF.*

lor absoluto do coeficiente $c_{\mu}^{(i)}$. Assim, no orbital molecular 1σ o orbital $1s_F$ é o de maior peso (coeficiente quase 1 enquanto que os outros orbitais atômicos têm coeficientes pequenos). A energia orbital é também quase igual à do orbital atômico. Nos outros orbitais moleculares, os orbitais $2s_F$,

$1s_H$ e $2p_z$ se misturam da seguinte maneira:

2σ : contribuições grandes dos três, sendo a do $2s_F$ a principal.
3σ : principais contribuições do $1s_H$ e do $2p_{zF}$.
4σ : principal contribuição do $1s_H$ que é o mais energético, o que e
plica que a energia do 4σ seja a maior.

(3) Os orbitais π, constituidos somente pelos orbitais de fluor, nã
tem a mesma energia que no átomo por dois motivos: o primeiro é que, no cá
culo do HF, os orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_y$ não são os de Hartree-Fock m
STO's; o segundo, que o Hamiltoniano efetivo da molécula é diferente do H
miltoniano efetivo do átomo.

REFERÊNCIAS

1 - I.N. Levine, *Quantum Chemistry* (Vol. I) (Allyn and Bacon, Boston,1970

2 - E. Teller e H.L. Sahlin, "The Hydrogen Molecular Ion", pag. 1, em *Phy cal Chemistry: and Advanced Treatise* (Vol. 5) (H. Eyring, Academ Press, New York, 1970).

3 - Ver, por exemplo, o texto da referência [1] ou S.P. McGlynn, L.C.Vanqu ckenborne, M. Kinoshita e D.G. Carrol, *Introduction to Applied Qu tum Chemistry* (Holt, Reinhardt and Winston, New York, 1972).

4 - R.B. Woodward e R. Hoffmann, *The Conservation of Orbital Symmetry* (Ve lag Chemie GmbH, Academic Press, 1971).

5 - Ver, por exemplo, a monografia de S. Huzinaga, Prog. Theor. Phys.Suppl 40, 52 (1967). Ver também Ref. 3.

6 - A. Streitweiser Jr. e P.H. Owens, *Orbital and Electron Density Diagram* (The MacMillan Co., New York, 1973).

7 - E. Clementi, *Tables of Atomic Functions* (IBM, 1965).

8 - B.J. Ransil, Rev. Mod. Phys., 32, 239, 245 (1960).

9 - A.D. McLean e M. Yoshimine, *Tables of Linear Molecule Wave Function* (IBM, 1967).

EXERCÍCIOS

1 - Considere o orbital molecular para o H_2 no seu estado fundamental. Par
R=0,7Å e $\phi_1=\phi_2=0$, calcule a densidade eletrônica em vários pontos no pl

no. Trace linhas de densidade eletrônica constante.

2 - Escreva os símbolos completos para os orbitais moleculares:

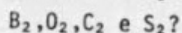
$$(2p_{xA} + 2p_{xB}) \quad e \quad (2p_{zA} + 2p_{zB})$$

3 - Escreva a função de onda antisimétrica Ψ para o nível fundamental da molécula de H_2.Desenvolva a partes espacial de Ψ,e separe os termos correspondentes à ligação iônica (que são aqueles nos quais ambos os elétrons ocupam o orbital do mesmo átomo)dos correspondentes à ligação covalente.

4 - Qual das duas moléculas, H_2 e H_2^+, têm maior distância internuclear?Qual têm maior energia de ligação?

5 - Qual a multiplicidade do estado fundamental de O_2 e F_2?

6 - Estime a ordem relativa de energias de ligação e as distâncias internucleares para a série N_2,O_2,F_2.

7 - Quais das seguintes moléculas são paramagnéticas:
B_2,O_2,C_2 e S_2?

8 - Discuta as propriedades das moléculas Cl_2 e Cl_2^+, usando a teoria de orbitais moleculares.

9 - Escreva uma autofunção eletrônica para a molécula de Li_2.

10 - a) Quantos orbitais moleculares podem-se formar para Be_2 a partir de todos os orbitais de valência dos átomos de Be?

b) Escreva a sua forma matemática em função de $1s_A$,$1s_B$,etc, e indique os seus símbolos.

c) Desenhe os orbitais moleculares que participam da configuração fundamental da molécula de Be_2.

d) Escreva a função de onda total eletrônica do Be_2 no seu estado fundamental.

e) Determine se o íon Be_2^+ é estável, quais as suas propriedades magnéticas, e se o seu comprimento de ligação Be-Be é maior ou menor que o de Be_2.

11 - Considere a molécula de CO. Das tabelas de Clementi [7]e de Mclean e Yoshimine [9] obtemos as energias SCF para os orbitais atômicos do C e O e para os orbitais moleculares do CO dadas abaixo:

Sistema	C	O	CO
Energia Orbital: 1s	-11,00436	-20,19776	
2s	- 0,40227	- 0,81322	

Sistema	C	O	CO
Energia Orbital: 2p	- 0,04732	- 0,12889	
1σ			-20,67389
2σ			-11,36987
3σ			- 1,52826
4σ			- 0,81091
5σ			- 0,55970
6σ			0,42782
1π			- 0,64529
2π			0,16542

Desenhe esquemáticamente o diagrama de níveis para a molécula (veja Fig. 9.17), determine a configuração do estado fundamental do CO e o termo espectroscópico correspondente.

CAPÍTULO X - MOLÉCULAS POLIATÔMICAS PEQUENAS

Por *moléculas poliatômicas pequenas* entendemos aquelas que possuem mais de dois e não mais de seis a oito átomos. Elas constituem, no estado atual do conhecimento, um grupo de moléculas para as quais pode se esperar que, ainda que com muita dificuldade, a equação de Schrödinger possa ser resolvida por métodos *ab-initio* [1].

1 - ORBITAIS MOLECULARES: *Tratamento Ab-Initio*

Os tratamentos chamados de *ab-initio* são aqueles nos quais as autofunções e os autovalores são calculados a partir dos princípios fundamentais, isto é, sem ajuda de parâmetros empíricos que não sejam as constantes universais (a constante de Planck, a massa do elétron, a velocidade da luz, etc.). Entretanto, mesmo nos métodos ab-initio fazem-se, logo de início, muitas aproximações:

(1) despreza-se a parte do Hamiltoniano correspondente a efeitos relativistas.
(2) faz-se a separação de Born-Oppenheimer.
(3) trata-se a correlação eletrônica em forma aproximada.

Porém, se estes métodos forem aplicados cuidadosamente, deverá ser sempre possível estimar os erros introduzidos pelas diversas aproximações realizadas [2].

O modelo ab-initio mais comumente utilizado é o de orbitais moleculares calculados pelo método do campo auto-consistente (SCF) na formulação de Roothaan-Hartree-Fock (SCF-OM-CLOA). A maior dificuldade encontrada neste tipo de cálculos em *moléculas poliatômicas* reside na avaliação das integrais de repulsão eletrônica de dois elétrons sobre vários centros:

$$\int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\phi_\lambda(1)\phi_\eta(2)\,d\tau_1 d\tau_2$$

onde os orbitais atômicos $\phi_\mu, \phi_\nu, \phi_\lambda$ e ϕ_η podem (ou não) estar centrados sobre diferentes núcleos: no caso extremo então, o integrando esta definido em relação a quatro sistemas de coordenadas (ver exercício 1).

Durante mais de dez anos [3] (até 1965 aproximadamente) o problema das integrais sobre três e quatro centros foi considerado o "funil" da mecânica quântica molecular, e quase que só foram estudadas, por métodos ab-initio, moléculas diatômicas e algumas moléculas triatômicas lineares. Já em 1960, Foster e Boys [4] realizaram um cálculo SCF da molécula de formaldeído (H_2CO):

este parece ter sido [3] o primeiro cálculo *correto* publicado na literatura para uma molécula de quatro átomos; neste trabalho, as integrais sobre vários centros eram calculadas por expansão dos orbitais atômicos como combinações lineares de funções gaussianas:

$$x^a y^b z^c r^d e^{-gr^2}$$

onde a,b,c,d são inteiros positivos ou zero, e g é um número positivo (ver exercício 2).

Apesar do êxito de Foster e Boys, a maior parte dos pesquisadores continuaram a procurar métodos de resolução de integrais de vários centros utilizando expansões de orbitais atômicos em têrmos de funções de tipo Slater (STO),

$$r^{n-1} e^{-\xi r}$$

Para o caso particular em que os núcleos se encontram sobre uma mesma linha (moléculas lineares), as integrais de repulsão eletrônica podem ser eficientemente calculadas numericamente utilizando expansões em STO's; ao final da década de 50, McLean [5] já tinha ótimos programas de computador para o cálculo destas integrais.

Entretanto, o estudo sistemático da estrutura eletrônica de moléculas poliatômicas não lineares só começou mesmo, após a aceitação das funções gaussianas [6] e os cálculos de Krauss [7] para a série de hidretos: H_3,CH_2, NH_2,H_2O, H_2O^+,BH_2^-,BH_2^+ e CH_4...

Cálculos pelo método SCF podem atualmente ser realizados em princípio, por qualquer úm que tenha à sua disposição tempo de computação sobre um computador grande; para esse fim, dispõe-se de vários programas: POLYATOM [8], IBMOL [9], MOSES [10], MOLE [11], ALCHEMY [12] e outros.

2 - *UM EXEMPLO DE EQUAÇÃO SECULAR NO MODELO DE PARTÍCULAS INDEPENDENTES*

Consideremos a molécula linear de BeH_2 que têm seis elétrons (Fig. 10.1).

No modelo de partículas independentes a função de onda molecular é escrita como um produto antisimetrizado de seis spin-orbitais moleculares:

$$\Psi(1,2,\ldots,6) = \frac{1}{\sqrt{6}} \det\left[\psi_1\alpha(1)\psi_1\beta(2)\psi_2\alpha(3)\psi_2\beta(4)\psi_3\alpha(5)\psi_3\beta(6)\right] \qquad (10.1)$$

onde os orbitais moleculares ψ_i são combinações lineares de orbitais atômi-

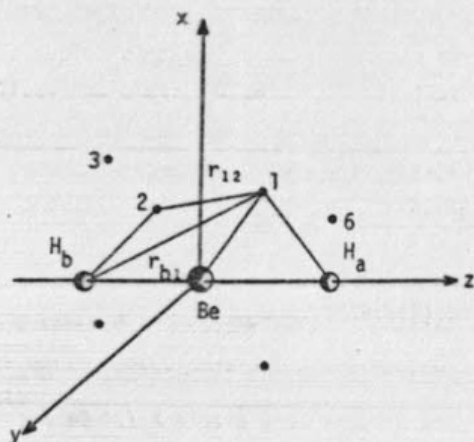



Fig. 10.1 - *A molécula de BeH_2.*

cos ϕ_μ:

$$\psi_i(1) = \sum_\mu c_\mu^{(i)} \phi_\mu(1) \tag{10.2}$$

Para a molécula de BeH_2 devem ser considerados pelo menos sete orbitais atômicos:

$1s_a$ de um hidrogênio

$1s_b$ de outro hidrogênio

$1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$ do berílio

Os coeficientes $c_\mu^{(i)}$ são obtidos pelo método variacional, resolvendo as equações diferenciais de Hartree-Fock (Apêndice 12):

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i \tag{10.3}$$

ou na aproximação de Roothaan, achando os autovetores e os autovalores da equação secular:

$$\left[F - ES\right]C = 0 \tag{10.4}$$

O operador de Fock, $\hat{F}$, é exprimido em termos dos orbitais atômicos como:

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda,\sigma} \left\{ 2 \sum_{i}^{ocup} c_\lambda^*(i) c_\sigma(i) \left| (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right| \right\} \qquad (10.5)$$

onde a segunda somatória é sobre todos os orbitais moleculares ocupados, e os símbolos $(\mu\nu|\nu\lambda)$ e $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ indicam as integrais de repulsão,

$$\int \phi_\mu^*(1)\phi_\lambda^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\nu(1)\phi_\sigma(2)d\tau_1 d\tau_2$$

e (10.6)

$$\int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(1)\phi_\sigma(2)d\tau_1 d\tau_2$$

respectivamente.

O determinante secular para BeH_2 é de 7 X 7. Da Fig. 10.2 vemos que é possível repartir os orbitais atômicos em pequenos grupos de acordo com a

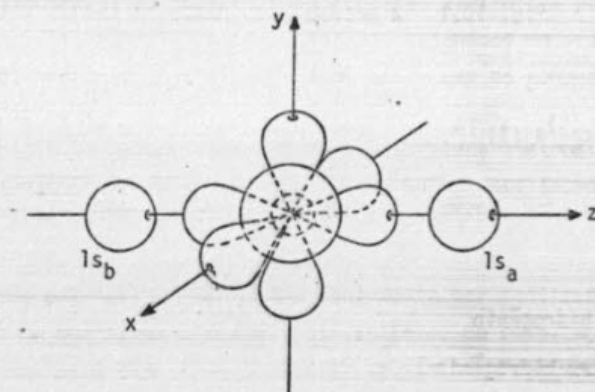



Fig. 10.2 - *Os orbitais atômicos em* BeH_2.

simetria com relação ao eixo z:

$$(1s_a, 1s_b, 1s, 2s, 2p_z); \ (2p_x); \ (2p_y)$$

de modo que o determinante secular pode ser blocado em um bloco de 5 X 5 e dois de 1 X 1. O orbital 1s do Be está localizado perto do núcleo de Be e tem energia bem menor que as dos outros orbitais: assim, pode ainda ser separado do bloco maior. Finalmente, o determinante secular é (numa notação evidente):

$$\begin{vmatrix} F_{aa}-E & F_{ab} & F_{a2s}-ES_{a2s} & E_{a2p_z}-ES_{a2p_z} & 0 & 0 & 0\\ & F_{bb}-E & F_{b2s}-ES_{b2s} & F_{b2p_z}-ES_{b2p_z} & 0 & 0 & 0\\ & & F_{2s2s}-E & F_{2p2p_z} & 0 & 0 & 0\\ & & & F_{2p_z2p_z}-E & 0 & 0 & 0\\ & & & & F_{1s1s}-E & 0 & 0\\ & & & & & F_{2p_x2p_x}-E & 0\\ & & & & & & F_{2p_y2p_y}-E \end{vmatrix} = 0 \quad (10.7)$$

onde temos ainda desprezado o recobrimento S_{ab} entre os orbitais $1s_a$ e $1s_B$.

Cada um dos novos blocos deve ser igual a zero. Algumas das raízes são deduzidas imediatamente:

$$F_{1s1s}-E = 0 \quad \therefore \quad E = F_{1s1s}$$

$$F_{2p_x2p_x}-E = 0 \quad \therefore \quad E = F_{2p_x2p_x}$$

$$F_{2p_y2p_y}-E = 0 \quad \therefore \quad E = F_{2p_y2p_y}$$

enquanto que as quatro raízes restantes são obtidas resolvendo-se o determinante de 4 X 4.

Infelizmente, o problema não está solucionado pois faltam ser calculados os elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ restantes. Os $S_{\mu\nu}$ podem ser sempre calculados exatamente se a geometria da molécula for conhecida (ver Cap. XII).O cálculo dos $F_{\mu\nu}$ assim como de todos os autovalores e autofunções pode ser realizado de diversas maneiras, algumas da quais serão brevemente tratadas ã continuação.

3 - *RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO SECULAR: Método SCF*

A resolução *exata* da equação secular (10.6) para qualquer molécula, *no modelo que viemos considerando*, é feita pelo método SCF geralmente com o auxílio do computador. Estes cálculos são trabalhosos e caros. Existem tabelas de funções de onda e energias SCF [13,14] e compêndios de bibliografia de cálculos ab-initio [15,16,17,18] para um grande número de moléculas pequenas. Muitos dos resultados tabelados correspondem ã cálculos mais precisos que o SCF. Como já discutimos no Cap. VII, os resultados deste são apenas aproximações ã solução exata sendo que o melhor SCF possível é chamado de Hartree-Fock. Contudo, uma melhora considerável pode ainda ser obtida in-

troduzindo a correlação eletrônica, por exemplo, pelo método de interação de configurações (IC).

As integrais $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ dependem da geometria molecular (distâncias inter-atômicas, ângulos de ligação), de modo que $E_{e\ell}$ é calculada *para uma geometria pré-determinada*. Calculando $E_{e\ell}$ para várias geometrias é possível então achar aquela que corresponde a um estado mais estável (energia mínima). Harris e Michels [19] determinaram pelo método SCF com IC, a variação de $E_{e\ell}(R)$ para o nível fundamental do BeH_2 em função da distância R_{H-Be} e *supondo* a molécula linear. Seus resultados estão tabelados na Tabela 10.1.

TABELA 10.1

Energia potencial calculada de BeH_2.

R(bohr)	$E(^1\Sigma_g^+)$(hartrees)
2,0	-15,6063
2,5	-15,7202
3,0	-15,7159
3,5	-15,6696
4,0	-15,6363
4,5	-15,5485
∞	-15,5481

NOTA: em moléculas lineares simétricas, podem ser usados os mesmos símbolos que em moléculas diatômicas homonucleares para classificar os estados.

A representação destes dados fornece a curva de energia potencial eletrônica (Fig. 10.3).

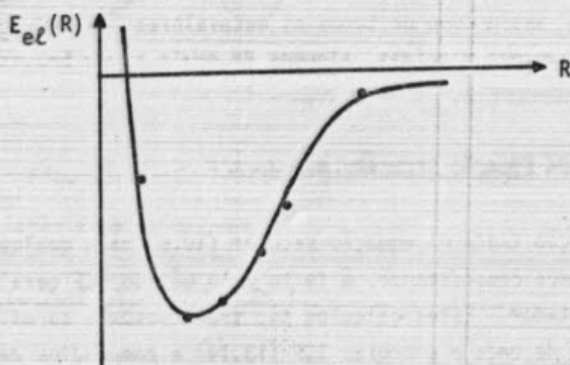



Fig. 10.3 - *Curva de energia potencial teórica para BeH_2 no estado fundamental.*

Existem uma série de cálculos recentes mais precisos para o nível fundamental do BeH_2 por uma variedade de métodos, com as integrais calculadas

com bases gaussianas (GTO's) ou com STO's. É costume utilizar o valor da energia total eletrônica para decidir se uma função de onda *ab-initio* é melhor que outra: este pode não ser sempre o melhor critério, mas em geral é conveniente. Os resultados de alguns destes cálculos, estão tabelados por ordem decrescente de energia na Tabela 10.2.

TABELA 10.2

Cálculos de energia total para BeH_2.

Método	Energia total $^1\Sigma_g^+$(hartrees)	R_{H-Be}(bohr) no equilíbrio.	Energia de dissociação (kcal/mol).	Referências
SCF Hartree-Fock	-15,7730	2,54	125	[20]
SCF com geminais	-15,8195	2,55		[21]
SCF com STO's + IC	-15,8503	2,52	155 ±1	[22]
Exata (estimada)	-15,914±0,001			[22]

Uma análise das aproximações feitas nos cálculos permite *estimar* a energia total exata não relativista do BeH_2: esta está indicada na última linha da tabela. É interessante notar que o erro estimado do cálculo de Hosteny e Hagstrom [22] para a energia total é:

0,001 hartree = 0,6 kcal/mol

(1 hartree = 626 kcal/mol), e para a energia de dissociação D_e, por volta de 1 kcal/mol. Em se tratando de dados que deveriam ter significação química, a incerteza em De não deveria ultrapassar a kilocaloria por mol. O problema é que a precisão do cálculo de Hosteny e Hagstrom, realizado para uma molécula de seis elétrons, dificilmente poderá ser atingida para moléculas muito maiores, enquanto que cálculos mais simples com SCF dão erros por volta de 100 kcal/mol por átomo! Na tabela acima, o primeiro valor indicado corresponde a um cálculo de SCF muito bem elaborado, quase no limite Hartree-Fock e mesmo assim ele apresenta um erro de 30kcal/mol na energia de dissociação.

4 - RESOLUÇÃO DA EQUAÇÃO SECULAR: *Métodos Empíricos e Semiempíricos*

O método *empírico* mais célebre é, sem dúvida o método de Hückel: o pro

blema dos elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ é nele resolvido da maneira mais simples possível, ou seja, substituindo-os por parâmetros empíricos:

$$F_{\mu\nu} = \text{parâmetro}$$

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

onde $\delta_{\mu\nu}$ é o delta de Kronecker. A validez e a utilidade do método de HÜckel são amplamente discutidos no Cap. XI.

Nos métodos *semiempíricos*, a estrutura da teoria SCF é mantida o mais possível, e somente algumas integrais específicas são substituidas por parâmetros empíricos. A maioria dos métodos (CNDO, INDO, MINDO,...) são baseados na aproximação do *recobrimento diferencial nulo* (zero differential overlap, ZDO):

(1) as integrais de repulsão eletrônica entre a densidade de carga do elétron 1:

$$\phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)$$

e a do elétron 2:

$$\phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2)$$

são nulas, a menos que $\mu=\nu=\lambda=\sigma$. Intuitivamente, seria desprezar as interações entre nuvens espalhadas sobre dois centros. Em termos matemáticos:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma}$$

Assim, as integrais sobre três e quatro centros são imediatamente zero.

(2) em forma coerente com a aproximação anterior, as integrais de recobrimento:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)d\tau_1$$

também são zero.

Segundo o método utilizado, uma série de aproximações adicionais são introduzidas. No CNDO (ou complete neglect of differential overlap [23]). por exemplo, estas são:

(3) as integrais de repulsão que não são desprezadas, são consideradas

todas iguais para todos os orbitais de um certo par de átomos:

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \text{ para } \phi_\mu \text{ em A e } \phi_\lambda \text{ em B}$$

(4) As integrais de dois centros

$$\int \phi_\mu(1)\hat{V}_B(1)\phi_\nu(1)d\tau_1 = \delta_{\mu\nu}V_{AB}$$

onde $\hat{V}_B$ é o potencial devido ao núcleo e aos elétrons internos do átomo B, e o orbital ϕ_μ pertence ao átomo A, são substituidas por parâmetros V_{AB}.

(5) As integrais de ressonância, $h_{\mu\nu}$ são substituidas por parâmetros empíricos

$$h_{\mu\nu} = \beta^0_{AB} S_{\mu\nu} \qquad \phi_\mu \text{ em A, } \phi_\nu \text{ em B}$$

Tem sido desenvolvidas varias *parametrizações* do CNDO, ou seja, várias maneira de escolher os parâmetros γ_{AB}, V_{AB} e β^0_{AB}. (Para maiores detalhes ver Ref. 23).

Cálculos realizados por Longo |24| para BeH_2 com o método CNDO/2, variando o ângulo θ entre as duas ligações Be-H, e a distância de ligação R_{Be-H}, deram os seguintes resultados (Tabela 10.3) indicando um valor mínimo

TABELA 10.3

Energia total e momento dipolar de BeH_2 calculados por CNDO/2.

θ (H–Be–H)	R_{Be-H} (A°)	E_{total} (u.a)	Momento dipolar (Debyes)
180°	1,22	-3.03009	0,0
	1,26	-3.03802	0,0
	1,30	-3.04146	0,0
	1,310	-3.04167	0,0
	1,320	-3.04164	0,0
	1,330	-3.04138	0,0
	1,34	-3.04088	0,0
	1,40	-3.03344	0,0
90°	1,310	-2.972804	4,30
120°	1,310	-3.018045	3,37
140°	1,310	-3.032717	2,42

θ Be-H-H	R_{Be-H} (A°)	E_{total} (u.a.)	Momento dipolar (Debyes)
160°	1,310	-3.039685	1,27
180°	1,310	-3.04167	0,0

da energia para a molécula linear (θ=180°) e uma distância Be-H de 1,310 Å, ambos em ótimo acordo com os resultados experimentais (θ=180° e R = 1,343 Å).

5 - *ANÁLISE QUALITATIVA DOS ORBITAIS MOLECULARES E NÍVEIS DO BeH_2*

Para um químico é frequentemente útil ter uma idéia rápida e pictórica das ligações numa molécula. Felizmente, como no caso das moléculas diatômicas, é possível obter resultados interessantes para qualquer molécula a partir de uma análise qualitativa do problema.

Consideremos novamente a molécula de BeH_2: nas secções anteriores vimos que os orbitais 1s,$2p_x$ e $2p_y$ do Be não participam das ligações da molécula, e que o problema se reduz na determinação de quatro orbitais moleculares obtidos como combinações lineares dos orbitais atômicos $1s_a$,$1s_b$, 2s e $2p_z$, resolvendo-se o bloco determinantal de 4 X 4 da eq. 10.7.

Entretanto, mesmo sem resolver as equações seculares podemos obter uma idéia da forma dos orbitais moleculares raciocinando da seguinte maneira: a energia do orbital 2s do Be é menor que a do orbital $2p_z$. Assim, esperamos que o orbital molecular de menor energia tenha uma contribuição maior de 2s do que de $2p_z$. Além disso, devido a simetria molecular, as densidades eletrônicas nos dois hidrogênios devem ser iguais nos orbitais moleculares:

$$\left[c^{(i)}_{1s_a}\right]^2 = \left[c^{(i)}_{1s_b}\right]^2$$

ou seja

$$c^{(i)}_{1s_a} = \pm\, c^{(i)}_{1s_b}$$

As representações dos orbitais moleculares (Fig. 10.4) são análogas às das moléculas diatômicas do capítulo anterior.

Os símbolos σ_s e σ_z indicam orbitais moleculares do tipo σ com participação dos orbitais 2s e $2p_z$ do átomo de Be, respectivamente.

O diagrama de níveis de energia orbitais moleculares está representado na Fig. 10.5, na qual foram também incluídas as energias dos orbitais ató-

$$\sigma_s = c_1(2s) + c_2(1s_a + 1s_b)$$

$$\sigma_s^* = c_3(2s) - c_4(1s_a + 1s_b)$$

$$\sigma_z = c_5(2p_z) + c_6(1s_a - 1s_b)$$

$$\sigma_z^* = c_7(2p_z) - c_8(1s_a - 1s_b)$$

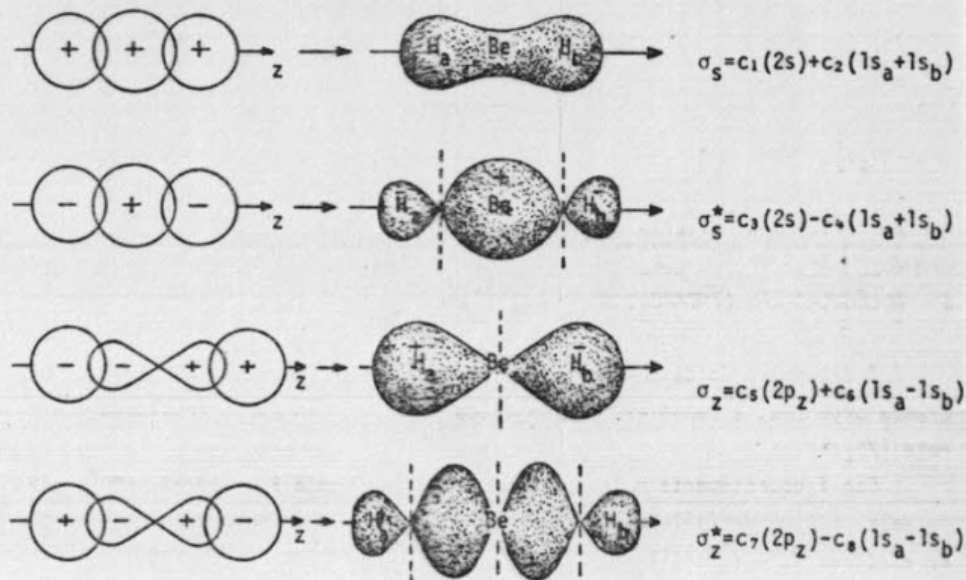



Fig. 10.4 - *Orbitais moleculares de* BeH_2.

micos. Observa-se que a energia dos orbitais moleculares cresce com o número de nós que eles possuem. Os orbitais π são não ligantes e são formados apenas pelos orbitais atômicos $2p_x$ e $2p_y$ do Be.

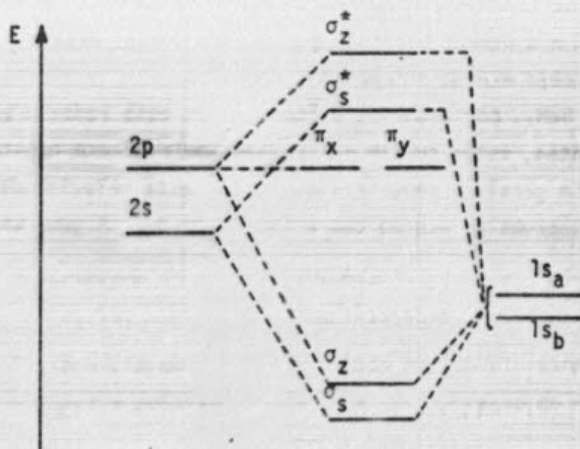



Fig. 10.5 - *Energias orbitais para* BeH_2.

O orbital 1s do Be também é não ligante, mas a sua energia é tão baixa que não foi incluido no gráfico. Como BeH_2 só têm quatro elétrons de valência, a configuração do nível fundamental é:

$$\sigma_s^2 \sigma_z^2$$

que corresponde a um termo espectroscópico $^1\Sigma$.

6 - MOLÉCULAS NÃO LINEARES, REGRAS DE GILLESPIE-NYHOLM

A determinação da geometria molecular por cálculos teóricos é ainda um grande problema, e mesmo excelentes cálculos podem não dar o resultado correto [25].

São frequentemente mais merecedores de confiança as regras empíricas de Walsh [26] e de Gillespie-Nyholm [27] do *modelo de repulsão entre pares de elétrons de valência* (valence-shell electron-pair repulsion model, VSEPR) do que os atuais cálculos mecânico-quânticos; não perdemos porém, a esperança de que seja desenvolvido um método relativamente simples e seguro: a esse propósito, muito recentemente foi anunciada [28] a versão MINDO/3 do programa semi-empírico de Dewar e colaboradores. Segundo os autores, a parametrização introduzida em MINDO/3 permite obter geometrias com precisão de 1 grau nos ângulos e 0,1 hartree nas distâncias.

As regras de Gillespie-Nyholm são as seguintes:

(1) *os pares de elétrons na camada de valência em volta de um átomo, numa molécula, tendem a ocupar orbitais que fiquem o mais distantes possíveis, a fim de que seja mínima a repulsão entre eles.*

Para a molécula de BeH_2, por exemplo, o átomo de Be está rodeado por dois pares de elétrons; então, estes ocupam orbitais diametralmente opostos e a molécula é linear. Em geral, a geometria molecular está relacionada com o númeró de pares de elétrons de acôrdo com a Tabela 10.4. Alguns exemplos des

TABELA 10.4

Relação entre pares de elétrons e geometria molecular

Pares de elétrons	Arranjo geométrico	Ângulo entre ligações
2	linear	180°
3	triângulo equilátero	120°
4	tetraedro	109,5°
5	bipirâmide trigonal	120° e 90°
6	octaedro	90°

ta relação estão representados na Fig. 10.6.

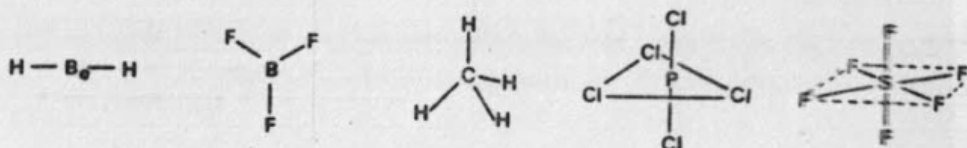



Fig. 10.6 - *Exemplos de geometrias moleculares*

(2) *os orbitais com pares solitários podem ser imaginados como estando mais espalhados que os orbitais ligados, de modo que estes tendem a ser repelidos causando uma distorção nos ângulos de 180°,120°,...,90° da regra anterior.*

É o caso da molécula de NH_3, por exemplo, (Fig. 10.7) na qual o ângulo entre os hidrogênios é menor do que no tetraedro.

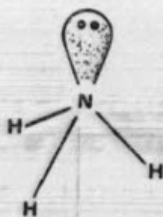



Fig. 10.7 - *Distorção do tetraedro devido a pares solitários de elétrons.*

Munidos destas regras podemos predizer a geometria aproximada de uma molécula. Uma análise qualitativa permite então determinar os tipos de ligações envolvidas e a possível simetria e configuração do nível fundamental.

7 - *SIMETRIA MOLECULAR - ORBITAIS MOLECULARES DESLOCALIZADOS*

Quando as moléculas não são lineares, o operador $\hat{L}_z$ não comuta com $\hat{H}$, de modo que suas autofunções não podem ser simultaneamente autofunções de

$\bar{H}$. Entretanto, no caso de moléculas não lineares mas que possuem alguns elementos de simetria, é possível classificar as funções de onda pelo seu comportamento sob transformações de simetria. Este é um dos temas de que trata a *teoria de grupos* [30]. Daremos aqui apenas algumas noções simples de simetria.

Denominam-se *operações de simetria* aquelas que, quando efetuadas, deixam a molécula numa conformação *indistinguível* da inicial. Consideremos a molécula de H_2O (Fig.10.8) no plano xz. Uma rotação de 180° em volta do eixo z equivale apenas a trocar um hidrogênio pelo outro; o mesmo acontece com

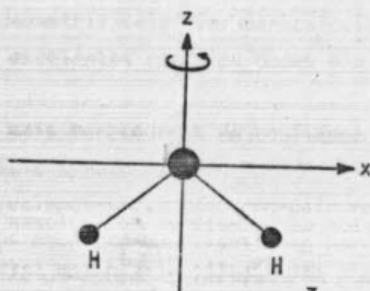



Fig. 10.8 - *Elementos de simetria na molécula de H_2O.*

uma reflexão* em relação ao plano yz, enquanto que uma reflexão em relação a xz deixa todos os átomos no mesmo lugar. O eixo z e os planos yz e xz em relação aos quais foram feitas as operações de rotação e reflexão são exemplos de *elementos de simetria.*

As *operações de simetria* mencionadas são indicadas pelos seguintes símbolos:

C_n para uma rotação em $\frac{360°}{n}$

σ_v para uma reflexão com relação a um plano de simetria que contém o eixo principal (i.e. o eixo com índice n mais elevado).

Assim o *grupo pontual de simetria* da molécula de água é o grupo C_{2v} que contém os elementos:

$$\left\{E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)\right\}$$

onde E é o elemento *identidade* que deve ser sempre incluido em todos os grupos pontuais, C_2 é a rotação em 180° e $\sigma_v(xz)$ e $\sigma_v'(yz)$ são as duas reflexões.

---

* Por *reflexão* com relação a um plano entende-se aqui, trocar um ponto A pela sua imagem especular com relação a esse plano.

Os orbitais atômicos de valência que participam na formação da molécula da água são:

O : $2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$

H : $1s_a, 1s_b$

e os orbitais moleculares obtidos pelo método de SCF-CLOA-OM são as soluções de uma equação matricial secular de dimensão 6. É conveniente tentar *blocar* o determinante,

$$\left| F - ES \right|$$

lembrando (Sec. 2) que os elementos de matriz $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ entre os orbitais atômicos ϕ_μ e ϕ_ν que são autofunções de algum operador de simetria $\hat{O}$ da molécula correspondentes à *diferentes* autovalores, são zero:

$$F_{\mu\nu} = 0 \quad \text{se} \quad \hat{O}_\mu\phi_\mu = o_\mu\phi_\mu \quad \text{e} \quad \hat{O}\phi_\nu = o_\nu\phi_\nu \quad \text{com} \quad o_\mu \neq o_\nu$$

Para esse fim, analisemos a simetria dos orbitais atômicos em relação às operações de simetria do grupo C_{2v}.

(1) com relação à $\hat{\sigma_v}(xz)$ todos os orbitais são simétricos, exceto o $2p_y$ que é anti-simétrico (Fig. 10.9):

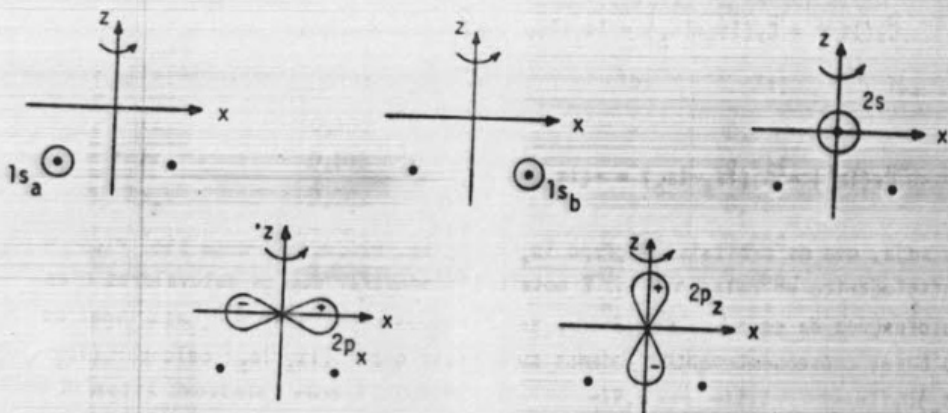



Fig. 10.9 - *Simetria dos orbitais atômicos com relação as operações do grupo pontual* C_{2v}.

$\hat{\sigma_v}(1s_a) = 1s_a$

$\hat{\sigma}_v(1s_b) = 1s_b$

$\hat{\sigma}_v(2s) = 2s$

$\hat{\sigma}_v(2p_x) = 2p_x$

$\hat{\sigma}_v(2p_y) = -2p_y$

$\sigma_v(2p_z) = 2p_z$

Assim, no determinante secular haverá um bloco contendo somente o orbital $2p_y$.

(2) com relação a $\hat{C}_2$, notamos imediatamente que $1s_a$ e $1s_b$ não podem ser classificados, sendo que $\hat{C}_2$ transforma um no outro (Fig. 10.9):

$\hat{C}_2(1s_a) = 1s_b$

$\hat{C}_2(1s_b) = 1s_a$

Porém, se considerarmos os *orbitais de grupo:*

$1s_+ = 1s_a+1s_b$

$1s_- = 1s_a-1s_b$

verificamos que

$$\hat{C}_2(1s_+) = \hat{C}_2(1s_a+1s_b) = 1s_a+1s_b$$

e

$$\hat{C}_2(1s_-) = \hat{C}\ (1s_a-1s_b) = -(1s_a-1s_b)$$

ou seja, que os orbitais de grupo $1s_+$ e $1s_-$ são respectivamente simétrico e antisimétrico em relação à $\hat{C}_2$. É possível demonstrar que os autovalores e as autofunções da equação secular não são afetados por transformações lineares da base; consequentemente, podemos substituir o par $(1s_a, 1s_b)$ pelo par $(1s_+, 1s_-)$.

(3) a simetria dos cinco orbitais do bloco maior, em relação a $\hat{C}_2$ e $\hat{\sigma}_v'$ são as seguintes:

ϕ_μ	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}_v'$
$1s_a + 1s_b$	simétrico	simétrico
$1s_a-1s_b$	antisim.	antisim.

ϕ_μ	$\hat{C}_2$	$\hat{\sigma}'_v$
2s	simétrico	simétrico
$2p_x$	antisim.	antisim.
$2p_y$	simétrico	simétrico

Vemos que, nesta base, haverá um bloco de 3 X 3 correspondente aos orbitais simétricos e um de 2 X 2 correspondente aos orbitais antisimétricos. O determinante secular pode finalmente ser escrito como:

É interessante a comparação das eqs. 10.17 com os resultados de Sung, Pitzer e Chan [31] obtidos por um cálculo de SCF-OM-CLOA para um ângulo HÔH de 104°. A Tabela 10.5 inclui, além dos quatro orbitais de energia mais bai-

TABELA 10.5

Resultados SCF-OM-CLOA para a molécula de água

Orbitais Atômicos	$1a_1$	$2a_1$	$1b_2$	$3a_1$	$1b_1$
1s	0,997	-0,222	-	0,093	-
2s	0,015	0,843	-	-0,516	-
$2p_z$	0,003	0,312	-	0,787	-
$1s_+$	-0,004	0,152	0,423	0,264	-
$1s_-$	-0,004	0,152	-0,423	0,264	-
$2p_x$	-	-	0,624	-	-
$2p_y$	-	-	-	-	1
Energias Orbitais (eV)	-559,1	-35,0	-17,0	-12,7	-11,0

xa, o orbital molecular $1a_1$ que é praticamente igual ao 1s do oxigênio e não foi considerado na nossa análise. A principal contribuição ao orbital $2a_1$ é feita pelo orbital 2s do oxigênio, enquanto que para o $3a_1$, os orbitais 2s e $2p_z$ contribuem com coeficientes parecidos mas de sinais contrá-

rios. Os orbitais $2a_1$, $3a_1$ e $1b_2$ estão representados esquemáticamente na Fig. 10.10.

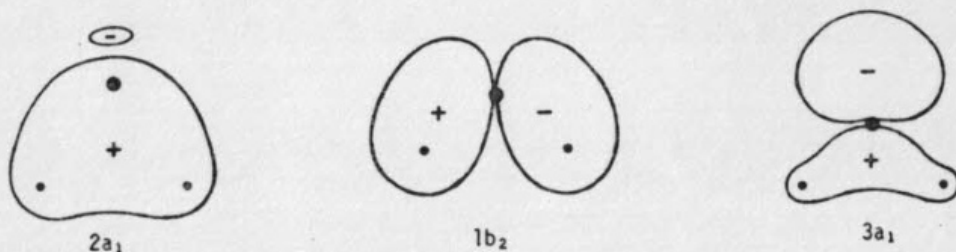



Fig. 10.10 - *Orbitais moleculares da molécula de H_2O.*

Os orbitais de tipo a_1 podem ser analisados *qualitativamente* da maneira seguinte. Se desprezarmos o efeito do 1s do oxigênio que forma o $1a_1$, eles envolvem combinações lineares de $1s_+$, 2s e $2p_z$, sendo que a ordem das energias destes orbitais atômicos é a seguinte:

$$\varepsilon_{1s_+} = -27{,}2\text{eV} < \varepsilon_{2s} = -10{,}94\text{eV} < \varepsilon_{2p_z} = -1{,}27 \text{ eV}$$

Assim podemos esperar que o orbital molecular $2a_1$ terá energia menor que -27,2 eV; o orbital $4a_1$ terá energia maior que -1,27 eV, e o orbital $3a_1$ será intermediário entre estes dois. Quanto a forma destes orbitais, podemos imaginar que os orbitais 2s e $2p_z$ do oxigênio formam primeiro híbridos sp (a formação de orbitais híbridos será analisada na secção seguinte):

$$h_1 = 2s + \lambda 2p_z$$

$$h_2 = 2s - \lambda' 2p_z$$

onde λ e λ' são constantes positivas (Fig. 10.11) e que estes se combinam depois com $1s_+$ formando os orbitais $2a_1$, $3a_1$ e $4a_1$. A densidade eletrônica grande na região longe dos hidrogênios no orbital $3a_1$ corresponde ao par solitário.

Como a molécula de H_2O tem 10 elétrons, a configuração do nível fundamental é:

$$(1a_1)^2(2a_1)^2(1b_2)^2(3a_1)^2(1b_1)^2$$

e o termo espectroscópico é dado em função da simetria molecular; neste caso todos os orbitais estão completos e a simetria da função de onda total é

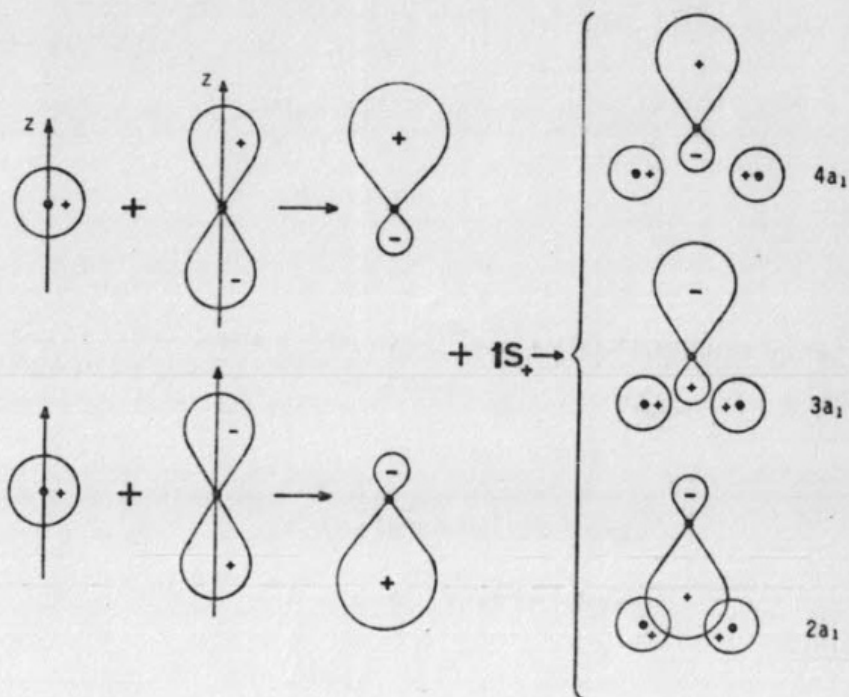



Fig. 10.11 - *Formação dos orbitais moleculares de simetria a_1 da H_2O.*

A_1 (não é possível dar maiores detalhes sem a utilização da teoria de grupos). Como todos os spins estão emparelhados, trata-se de um singlete, de modo que o têrmo espectroscópico é $^1A_1$.

8 - *ANÁLISE DA POPULAÇÃO ELETRÔNICA EM FUNÇÕES DE ONDA FORMADAS DE OM-CLOA.*

Uma vez determinada a função de onda de um sistema por algum dos métodos de OM-CLOA, qual a informação que pode ser obtida a partir dela? Mulliken [32] tem desenvolvido uma sistemática para o estudo da distribuição eletrônica em têrmos de "populações atômicas" e "populações de recobrimento" computadas a partir dos coeficientes nas CLOA, que constituem uma medida da força das ligações e das cargas sobre os átomos. O método de Mulliken é atualmente utilizado largamente sob o nome de "*análise populacional de Mulliken*". O interessante é que os resultados são, em geral, razoavelmente corretos mesmo para funções de onda pouco sofisticadas. Entretanto, a análise populacional deve ser usad_ com cuidados, pois tem ocasionalmente conduzido a predições totalmente incorretas, por exemplo com relação à momentos dipolares.

8.1 - *Populações Atômicas e Populações de Recobrimento*

Consideremos um orbital molecular normalizado, ψ_i de uma molécula diatômica AB, formado por combinação linear dos orbitais atômicos ϕ_A e ϕ_B dos átomos A e B respectivamente:

$$\psi = c_A\phi_A + c_B\phi_B$$

Se o orbital molecular é ocupado por N elétrons (N=0,1 ou 2), podemos dividir a "população" do orbital em três "subpopulações" correspondentes a três regiões: em volta do átomo A, em volta do átomo B, entre os átomos A e B. Temos:

$$N = N\int\psi^*\psi d\tau = N\int(c_A^2\phi_A^2+c_B^2\phi_B^2+2c_Ac_B\phi_A\phi_B)d\tau$$

$$N = Nc_A^2+Nc_B^2+2Nc_Ac_BS_{AB}$$

As subpopulações Nc_A^2 e Nc_B^2 são chamadas *populações atômicas* dos átomos A e B respectivamente; e $2Nc_Ac_B\ S_{AB}$ é a *população de recobrimento* entre os átomos A e B. Muitos autores preferem chamar as populações de *densidades eletrônicas*, ou também de *densidades de carga*: realmente, o termo Nc_A^2 está relacionado com a carga eletrônica na região do átomo A. A população de recobrimento, por sua vez está relacionada com a densidade de elétrons na região entre os núcleos, e, consequentemente, com a força da ligação.

Em geral, uma molécula com muitos elétrons tem varios orbitais moleculares:

$$\psi_i = \sum_{\mu_A} c_{\mu_A}^{(i)}\phi_{\mu_A} + \sum_{\mu_B} c_{\mu_B}^{(i)}\phi_{\mu_B} + \ldots$$

onde o índice μ_A caracteriza o μ-ésimo orbital atômico do átomo A, μ_B indica o μ-ésimo orbital de B, etc.

Chamamos de Ni o número de elétrons no orbital molecular ψ_i. A contribuição desses elétrons à população sobre o átomo A é

$$N_i \sum_{\mu_A} (c_{\mu_A}^{(i)})^2$$

onde a soma inclui todos os orbitais atômicos de A que participam do orbital molecular. A *população atômica total* sobre um átomo A é, então:

$$q_A = \sum_i\left[N_i \sum_{\mu_A} (c_{\mu_A}^{(i)})^2\right]$$

onde a primeira soma se estende a todos os orbitais moleculares ocupados.

A contribuição dos elētrons do orbital molecular ψ_i à *população de recobrimento* entre os átomos A e B é:

$$p_{AB}^{(i)} = 2N_i \sum_{\mu_A,\mu_B} C_{\mu_A}^{(i)} C_{\mu_B}^{(i)} S_{\mu_A\mu_A}$$

e a *população total de recobrimento* é:

$$p_{AB} = \sum_i p_{AB}^{(i)}$$

O valor, e especialmente o sinal de $p_{AB}^{(i)}$ pode ser utilizado para indicar se um orbital é ligante ou não. Com efeito:

se $p_{AB}^{(i)} > 0$ ψ_i é um orbital ligante

se $p_{AB}^{(i)} \equiv 0$ ψ_i é um orbital não ligante

se $p_{AB}^{(i)} < 0$ ψ_i é um orbital anti-ligante

8.2 - Populações Atomicas Brutas

Uma repartição diferente e particularmente interessante da população total é a que aloca os elétrons somente sobre os centros atômicos (e não sobre as ligações). No caso de um orbital molecular

$$\psi = C_A\phi_A + C_B\phi_B$$

ocupado por N elétrons, divide-se a população de recobrimento:

$$2\, C_A C_B\, S_{AB}$$

simetricamente entre os dois átomos, e definem-se as *populações atômicas brutas* (gross atomic populations) como:

$$N^{ef}(A) = N(C_A^2 + C_A C_B\, S_{AB})$$

e

$$N^{ef}(B) = N(C_B^2 + C_A C_B\, S_{AB})$$

No caso geral de uma molécula poliatômica com varios orbitais moleculares ψ_i ocupados por Ni elētrons, a função:

$$Ni^{ef}(\mu_A) = N_i\left[(C^i_{\mu_A})^2 + \sum_{\mu_B} C^{(i)}_{\mu_A} C^{(i)}_{\mu_B} S_{\mu_A\mu_B} + \sum_{\mu_C} C^{(i)}_{\mu_A} C_{\mu_C} S_{\mu_A\mu_C} + \ldots\right.$$

ē a *população atômica bruta parcial* sobre o orbital atômico ϕ_{μ_A}. A população atômica bruta (total) sobre ϕ_{μ_A} ē:

$$N^{ef}(\mu_A) = \sum_i N^{ef}_i(\mu_A)$$

e a *população atômica bruta* sobre o ātomo A ē;

$$N^{ef}(A) = \sum_{\mu_A} N^{ef}(\mu_A)$$

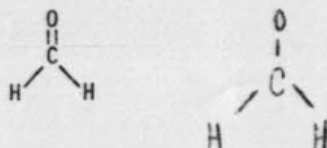
O interesse desta repartição da população ē que permite analisar a população efetiva eletrônica sobre cada ātomo.

Outras repartições da população eletrônica total tem sido propostas para diversos fins. Em particular, recentemente Barnett, Pires Costa e Ferreira [33] têm tido sucesso calculando momentos dipolares de moléculas diatômicas repartindo a população de recobrimento

$$2C_{\mu_A} C_{\mu_B} S_{\mu_A\mu_B}$$

de modo que ela fique inteiramente com o ātomo de menor raio.

8.3 - *Aplicação ā molécula de formaldeido*

Para ilustrar a aplicação dos conceitos definidos nas secções anteriores, consideremos os resultados de Orloff e Colthup para formadeído [34]:

Esta molécula pertence ao grupo pontual C_{2v}, o mesmo que o da āgua. Pode-se verificar que, a partir dos dez orbitais de valência formam-se cinco orbitais moleculares com simetria A_1, três com simetria B_2 e dois com simetria B_1 (exercício 7), sendo cinco deles ocupados no nível fundamental.

Os valores conseguidos por Orloff e Colthup para as populações atômicas brutas e para as populações de recobrimento a partir das funções de on-

da calculadas pelo método CNDO/2 são dados na Tabela 10.6.

TABELA 10.6

Populações atômicas brutas totais e de recobrimento para formaldeído

Átomo	População	Ligação	População
O	6,191	CO	+ 0.9451
C	3,786	CH	+ 0.6901
H_a	1,012	OH	- 0.0092
H_b	1,012	H-H	- 0.0195

Verificamos que o oxigênio têm uma população atômica um pouco maior que 6, correspondente à seus seis elétrons de valência, enquanto o carbono tem um pouco menos de 4 elétrons, o qual está de acordo com as suas eletronegatividades relativas. Alias, o resultado da análise populacional nem sempre concorda com o esperado considerando as eletronegatividades. Por exemplo, a pesar do C ser mais eletronegativo que H, no formaldeído os hidrogênios tem uma sobrecarga de 0,012 elétrons enquanto que o C é deficiente em elétrons. Possivelmente o resultado da análise populacional de um cálculo cuidadoso seja mais digno de confiança do que o resultado do conceito, pouco preciso, de eletronegatividade.

Quanto as ligações, observamos que os resultados estão de acordo com o esperado: os pares de átomos C-O e -C-H se encontram ligados, porém os O-H e H-H tem populações de recobrimento levemente negativas.

9 - *ORBITAIS HÍBRIDOS E ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS*

Uma maneira totalmente diferente de abordar o problema é o de formar *orbitais moleculares localizados*. Esta forma do método de orbitais moleculares é mais compatível com a de ligações de valência (VB) de Hund e Mulliken, e é preferida em geral em química porque da uma idéia pictórica mais significativa: porém, nos cálculos precisos geralmente se prefere a variante da secção anterior com orbitais deslocalizados.

9.1 - *Hibridização*

Consideremos novamente a molécula de BeH_2. A estrutura eletrônica da molécula pode ser representada em têrmos de duas ligações Be-H idênticas. Pa

ra isso, é necessário combinar os orbitais atômicos de valência do átomo de Be para formar novos orbitais atômicos do Be que estejam dirigidos nas direções dos dois átomos de H. O processo de mistura de orbitais *de um mesmo átomo* para formar orbitais atômicos com determinadas propriedades direcionais, é a *hibridização*.

É importante ressaltar que a formação dos orbitais híbridos é apenas um artifício matemático, e que não deve, em nenhum caso, ser considerado como um processo físico. Os híbridos são combinações lineares de alguns, ou de todos, os orbitais atômicos de valência. Assim, por exemplo no caso de BeH_2, é conveniente misturar os orbitais 2s e $2p_z$ do átomo de Be para formar dois orbitais híbridos *equivalentes*:

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s + p_z)$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(s - p_z) \qquad (10.13)$$

onde o fator $\frac{1}{\sqrt{2}}$ é o fator de normalização. É fácil verificar que os orbitais h_1 e h_2 têm as formas indicadas na Fig. 10.12. Note-se porém que a figura representa apenas a parte angular dos orbitais. Como estes são obtidos

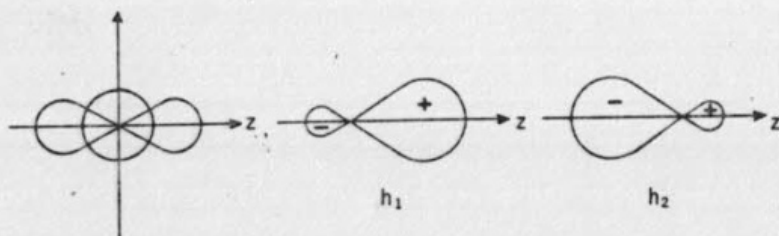



Fig. 10.12 - *Orbitais híbridos digonais (sp).*

por combinações lineares de um orbital de tipo s com um orbital de tipo p, chamam-se *híbridos sp* (ou, ainda, *digonais*, por causa da sua forma).

9.2 - Construção de orbitais híbridos

As combinações lineares da eq. 10.13 podem ser obtidas de maneira elegante utilizando a teoria de grupos [30]. Porém, nos casos mais simples, os híbridos são facilmente obtidos por tentativa, considerando a forma dos orbitais atômicos de valência e a geometria molecular.

Consideremos por exemplo a formação de três híbridos trigonais equivalentes, do átomo de B para a formação da molécula BF_3 (planar). Estes são combinações lineares dos orbitais $2s, 2p_x$ e $2p_y$ do B sujeitas à certas condições que podemos impor facilmente após uma análise da Fig. 10.13. Com efeito:

(i) para que os três híbridos sejam equivalentes o orbital s deve contribuir igualmente para os três.

(ii) se um dos híbridos, por exemplo, h_1, é escolhido na direção x, o orbital p_y não contribui para este híbrido.

(iii) a contribuição do lóbulo negativo do orbital p_x é a mesma para os híbridos h_2 e h_3.

(iv) a contribuição do orbital p_y aos híbridos h_2 e h_3 é igual mas com o sinal oposto.

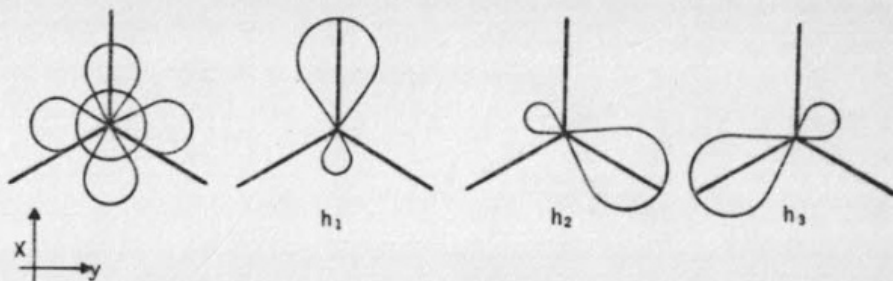



Fig. 10.13 - *Formação de orbitais híbridos trigonais.*

Consequentemente podemos escrever:

$$h_1 = as + bp_x$$

$$h_2 = as - cp_x + dp_y$$

$$h_3 = as - cp_x - dp_y$$

onde as constantes a,b,c e d são determinadas pelas condições de normalização dos híbridos:

$$a^2 + b^2 = 1$$

$$a^2 + c^2 + d^2 = 1$$

e a condição de que a soma das contribuições de cada orbital atômico aos três híbridos seja igual a um:

$$3a^2 = 1$$

$$b^2 + 2c^2 = 1$$

$$2d^2 = 1$$

O resultado da resolução deste sistema de equações é:

$$a = \frac{1}{\sqrt{3}}; \qquad b = \sqrt{\frac{2}{3}}; \qquad c = \sqrt{\frac{1}{6}}; \qquad d = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

e os híbridos trigonais são:

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\, s + \sqrt{\frac{2}{3}}\, p_x \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\, s - \frac{1}{\sqrt{6}}\, p_x + \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_y \\ h_3 &= \frac{1}{\sqrt{3}}\, s - \frac{1}{\sqrt{6}}\, p_x - \frac{1}{\sqrt{2}}\, p_y \end{aligned} \qquad (10.14)$$

9.3 - Outros híbridos

Combinando os quatro orbitais de valência s, p_x, p_y e p_z, podem-se formar quatro híbridos dirigidos aos vértices de um tetraedro. As combinações lineares correspondentes são:

$$\begin{aligned} h_1 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(s + p_x + p_y + p_z) \\ h_2 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(s - p_x - p_y + p_z) \\ h_3 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(s + p_x - p_y - p_z) \\ h_4 &= \frac{1}{\sqrt{4}}(s - p_x + p_y - p_z) \end{aligned} \qquad (10.15)$$

Quando os orbitais de valência de um átomo incluem orbitais de tipo d, estes podem participar da hibridização, formando por exemplo, híbridos hexagonais d^2sp^2.

Finalmente, é possível misturar um orbital com *uma parte* de outro orbital para obter *híbridos parciais*, por exemplo,

$$h = \frac{1}{\sqrt{1+\lambda^2}}\,(s + \lambda\, p_z) \qquad (10.16)$$

onde λ pode ter qualquer valor: se $\lambda < 1$, h é um orbital de tipo s com um pouco de *caráter p;* se, pelo contrário, $\lambda > 1$, h é um orbital p deformado.

9 - ORBITAIS MOLECULARES LOCALIZADOS

Consideremos a molécula de água. A estrutura de Lewis desta molécula é:

a qual indica a presença de quatro pares de elétrons em volta do átomo de oxigênio. De acordo com as regras de Gillespie-Nyholm deve-se esperar que a molécula tenha uma estrutura tetraédrica com pares solitários ocupando duas das direções e os hidrogênios ocupando as duas restantes. O ângulo H$\hat{O}$H deverá ser menor que 109,6° devido a repulsão dos pares solitários. O átomo de oxigênio participa dos orbitais moleculares com os orbitais de valência:

$2s$

$2p_x, 2p_y, 2p_z$

e estes podem ser combinados para formar quatro híbridos sp^3. Os *orbitais moleculares localizados* são então formados combinando linearmente os híbridos com os orbitais atômicos dos átomos de hidrogênio:

$$\phi_1 = c_1(1s_a) + c_2 h_1$$

e

$$\phi_2 = c_1(1s_b) + c_2 h_2$$

como indica a Fig. 10.14. Os orbitais $\phi_3 = h_3$ e $\phi_4 = h_4$ são ocupados por pares solitários de elétrons.

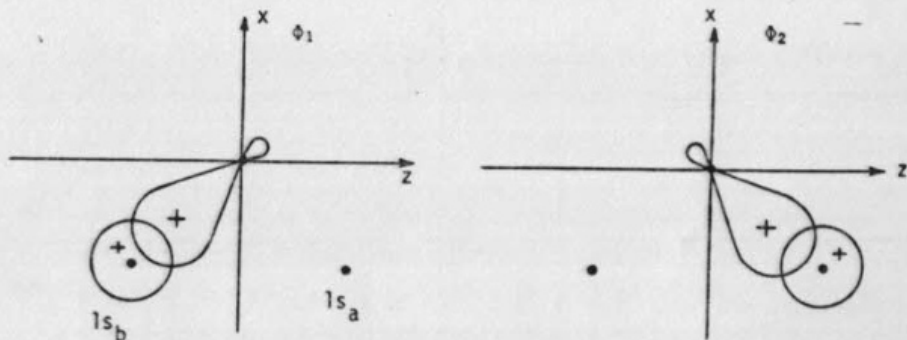



Fig. 10.14 - *Orbitais moleculares localizados.*

É evidente que ϕ_1 e ϕ_2 são degenerados, analogamente ϕ_3 e ϕ_4 correspondem à mesma energia orbital; como os primeiros são orbitais ligados, a sua energia é a menor.

A configuração do nível fundamental é:

$$\phi_1^2 \; \phi_2^2 \; \phi_3^2 \; \phi_4^2$$

Imediatamente surge a pergunta: qual a relação entre estes resultados e os da Sec. 7. Pode-se demonstrar que as duas representações são exatamente equivalentes, e que ambos tipos de orbitais estão relacionados entre si por uma simples transformação unitária. O modelo orbital é apenas um modelo; o que é verdadeiro é $|\Psi|^2$ e E_{el} (total) e ambos conjuntos de orbitais moleculares (localizados e deslocalizados) devem dar os mesmos valores da distribuição eletrônica total e da energia. Enquanto os orbitais deslocalizados são de especial utilidade para descrever propriedades moleculares como potenciais de ionização e espectros eletrônicos, os orbitais localizados são úteis para representar propriedades características das ligações: energias, polarizabilidades e momento dipolar de ligações.

10 -ESQUEMA PARA A ANÁLISE DOS ORBITAIS MOLECULARES DE MOLÉCULAS PEQUENAS

Com base no estudo anterior da molécula de BeH_2 podemos estabelecer um esquema bem geral para a análise de qualquer molécula pequena, seja no modelo de orbitais deslocalizados, seja no de orbitais localizados.

A sistemática poderia ser a seguinte:

(i) utilizar as regras de Gillespie-Nyholm para determinar a provável geometria aproximada.

(ii) escolher os orbitais de valência de todos os átomos.

(iii) quando for o caso, agrupá-los de acordo com a sua simetria, formar orbitais de grupo ou orbitais híbridos.

(iv) Calcular os elementos das matrizes **H** e **S**.

(v) montar a matriz secular e tentar blocá-la.

(vi) diagonalizar o determinante secular e achar os autovalores e as autofunções.

(vii) traçar o diagrama de níveis e determinar a configuração molecular.

O quarto ponto depende do método utilizado; nos métodos empíricos e semi-empíricos os elementos das matrizes **H** e **S** são geralmente substituídos por parâmetros; nos métodos *ab-initio*, as integrais são calculadas. A diagonalização (ponto (vi) pode ser feita facilmente com um computador.

REFERÊNCIAS

1 - H.F. Schaefer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules* (Addison-Wesley,Reading, 1972).

2 - J.A. Pople, Theoretical Models for Chemistry, em *Energy, Structure and Reactivity*, editado por D.W. Smith e W.B. McRae (Wiley Inc., New York, 1973).

3 - Para uma relação mais completa do desenvolvimento histórico e científico da mecânica quântica molecular, ver por exemplo, Ref. [1].

4 - J.M. Foster e S.F. Boys, Rev. Mod. Phys. 32, 303 (1960).

5 - A.D. McLean, J. Chem. Phys. 32, (1960).

6 - L.C. Allen, *Quantum Theory of Structure and Dynamics*, em (Annual Reviews of Physical Chemistry, 1969).

7 - M. Krauss, J. Res. Nat. Bur. Stand., A, 68, 635 (1964).

8 - I.G. Csizmadia, M.C. Harrison, J.W. Moscowitz e B.T. Sutcliffe, Theor. Chim. Acta 6, 191 (1966).

9 - E. Clementi e D.R. Davis, J. Comput. Phys. 1 223 (1966).

0 - L.M. Sachs e M. Geller, Intern. J. Quantum Chem. 1S, 445 (1967).

1 - S. Rothenberg, P. Kollman, M.E. Schwarts, E.F. Hayes e L.C. Allen, Intern. J. Quantum Chem. 3S, 715 (1970).

2 - P.S. Bagus, B.Lui, A.D. McLean e M. Yoshimine, IBM. Para uma descrição preliminar do programa Alchemy, ver A.D. McLean, em *Proceedings of the Conference on Potencial Energy Surfaces in Chemistry*, Publicação RA 18 IBM Research Library, San José, California (1971).

3 - E. Clementi, *Tables of Atomic Functions* (IBM, 1965).

- A.D. McLean e M. Yoshimine, *Tables of Linear Molecule Wave Functions* (IBM, 1967).

- L.C. Snyder e H. Basch, *Molecular Wave Functions and Properties* (Wiley Inter-Science, New York, 1972).

- M. Krauss, *Compedium of* ab-initio *Calculations of Molecular Energies and Properties* (Nat. Bur. Stand. Technical Note 438, 1967).

- W.G. Richards, T.E.H. Walker and R.K. Hinkley, A *Bibliography of* ab-initio *Molecular Wave Functions* (Clarendon Press, Oxford, 1971).

- W.G. Richards, T.E.H. Walker, L.Farnell, e P.R. Scott, A *Bibliography of* ab-initio *Molecular Wave Functions, Supplement for 1970-1973* (Clarendon Press, Oxford, 1974).

- F.E. Harris e H.H. Michels, Int. J. Quantum Chem., Symp. 1,329 (1967).

- M.C. Goldberg e J.R. Riter, J.Phys. Chem. 71, 3111 (1967).

21 - R. Ahbrichs, Theor. Chim. Acta 17, 348 (1970).

22 - R.P. Hosteny e S.A. Hagstrom, J.Chem.Phys. 58, 4396 (1973).

23 - J.A. Pople e D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (Mc Graw-Hill, New York, 1970).

24 - E. Longo, comunicação particular.

25 - Ver por exemplo, H.F. Schaeffer III, Electron Correlation in Molecules, em *Energy, Structure and Reactivity*, editado por D.W. Smith e W.B. McRae (Wiley Inc., New York, 1973).

26 - A.D. Walsh, J.Chem. Soc., 2260 (1953).

27 - R.J. Gillespie e R.S. Nyholm, Quant. Rev. Chem. Soc. 11, 339 (1957). Ver especialmente R.J. Gillespie, J. Chem. Educ. 40, 295 (1963); 47, 18 (1970).

28 - M.J.S. Dewar, *Computing Calculated Reactions*, Chemistry in Britain 11, 97 (1975).

29 - M.J.S. Dewar e S.D. Worley, J. Chem. Phys. 50, 654 (1969).

30 - F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (Wiley Interscience, New York, 1971).

31 - Aung, Pitzer e Chan, J. Chem. Phys. 49, 2071 (1968).

32 - R.S. Mulliken, J. Chem. Phys. 23, 1833, 1841 (1955).

33 - G.P. Barnett, M.C. Pires Costa e R. Ferreira, Chem. Phys. Letters 25, 351 (1974).

34 - M.K. Orloff e N.B. Colthup, J. Chem. Ed. 50, 400 (1973).

EXERCÍCIOS

1 - Considere a molécula de formaldeido (H_2CO).

a) Escreva o Hamiltoniano eletrônico para essa molécula.

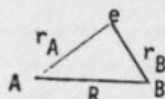
b) Escolha os orbitais atômicos $\{\phi_\mu\}$ que deverão participar dos orbitais moleculares $\{\psi_i\}$ (considere somente os orbitais atômicos de valência).

c) Escreva a função de onda total eletrônica, antisimetrizada em termos dos orbitais moleculares $\{\psi_i\}$.

d) Como se calcula o valor médio da energia?

e) Explique claramente como aparecem as "integrais de quatro centros".

$$\int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(2)\,\frac{1}{r_{12}}\,\phi_\lambda(1)\phi_\eta(2)d\tau_1 d\tau_2$$

2 - A vantagem das funções gaussianas é que o produto de duas gaussianas sobre diferentes centros é igual a uma outra gaussiana sobre um terceiro centro. Demonstre que, dados dois centros A e B separados por um vetor $\vec{R}$,

e dadas duas gaussianas centradas respectivamente sobre A e B,

$$g_A = e^{-\gamma\,\vec{r}_A^{\,2}}$$

e

$$g_B = e^{-\mu\,\vec{r}_B^{\,2}} = e^{-\mu(\vec{r}_A-\vec{R})^2}\ .$$

o produto $g_A g_B$ pode ser escrito como:

$$Ae^{-(\gamma+\mu)(\vec{r}_A-\lambda\vec{R})^2}$$

onde

$$\lambda = \frac{\mu}{\gamma+\mu} \qquad \text{e} \qquad A = e^{-\left(\frac{\gamma\mu R^2}{\gamma+\mu}\right)}$$

Verifique que a expressão para $g_A g_B$ é um orbital gaussiano deslocado em $\lambda\vec{R}$ com respeito ao átomo A.

3 - Demonstre que a integral

$$\int \phi_{2p_x}(1)F(1)\phi_{2p_y}(1)d\tau$$

é zero para orbitais atômicos ϕ_{2p_x} e ϕ_{2p_y} do mesmo átomo.

4 - Indique qual o eixo principal das seguintes moléculas: trans 1,2-diclo-ciclohexano, amonia, acetileno, clorofórmio.

5 - Quais das seguintes moléculas têm planos de simetria: BF_3, benzeno, NH_3.

6 - Considere a molécula de BF_3. Utilize as regras de Gillespie-Nyholm para explicar porque essa molécula é planar.

7 - Considere a molécula de formaldeído. Classifique todos os orbitais atômicos de valência de acordo com a simetria da molécula formando, quando necessário, orbitais de grupo. Tente representar aproximadamente os orbitais moleculares. Consulte o artigo de Orloff e Colthup [33] e compare seus resultados com os deles.

8 - Aplique o esquema de análise de orbitais moleculares, e bloque o determinante secular da molécula de BF_3. (Os orbitais de grupo para os orbitais 2s dos três átomos de fluor são:

$$G_1(2s) = (2s)_1 + (2s)_2 + (2s)_3$$

$$G_2(2s) = (2s)_1 - (2s)_2 - (2s)_3$$

$$G_3(2s) = (2s)_2 - (2s)_3$$

9 - Como calcularia os elementos de matriz do determinante secular? Discuta as possíveis maneiras.

10 - Utilize orbitais localizados e determine o diagrama de níveis e a configuração do nível fundamental de BF_3. Represente os orbitais moleculares localizados.

11 - Considere a molécula de CO_2. Obtenha o diagrama de níveis e os orbitais moleculares localizados e deslocalizados.

12 - Repetir o problema anterior para as moléculas de NH_3 e CH_4.

CAPÍTULO XI - MOLÉCULAS COM ELÉTRONS π: MÉTODO DE HÜCKEL

Um grupo especial de moléculas grandes que tem sido tratado muito aproximadamente por mecânica quântica desde 1931 é o das moléculas com elétrons π. As propriedades mais características dos sistemas conjugados são justamente devidas aos elétrons π, enquanto que a estrutura σ da molécula parece se alterar pouco durante os processos. Este ponto sugeriu a E. Hückel [1] um método de cálculo simples que trata só dos elétrons π, como se os elétrons σ formassem parte da estrutura rígida nuclear. Embora se baseie num conjunto de aproximações drásticas e até dificilmente aceitáveis teoricamente, o sucesso atingido pelo método de Hückel têm sido enorme. Os resultados são evidentemente qualitativos e só possuem, em geral, valor *relativo* dentro de uma determinada série de moléculas parecidas. Mesmo assim, a utilidade dos cálculos de Hückel não pode ser desprezada em química orgânica, farmacologia e bioquímica particularmente: com um minicomputador é possível de se obter rápida e facilmente resultados significativos.

O método de Hückel é ainda valioso como ferramenta educativa: qualquer aluno com uma base mínima em quântica pode entendê-lo e aplicá-lo.

Existem uma variedade de métodos semi-empíricos para tratar sistemas conjugados com muito mais precisão; alguns já foram mencionados em relação à moléculas pequenas: CNDO, INDO, MINDO. *O método de Pariser - Parr - Pople* (PPP) [2] trata só dos elétrons π e é o precursor do CNDO; *o método de Hückel extendido* (EHT) é análogo ao de Hückel simples mas toma em consideração também os elétrons σ: uma análise deste método será feita no Cap. XII.

1 - ORBITAIS MOLECULARES σ e π EM MOLÉCULAS POLIATÔMICAS

No Cap. IX os orbitais de moléculas diatômicas foram classificados de acordo com o autovalor de $\hat{L}_z$. Em moléculas poliatômicas se utilizam os mesmos termos σ e π, sendo que eles se referem às características *espaciais* dos orbitais: um orbital π possui um plano nodal que contém o *eixo de ligação*, e um orbital σ não possui plano nodal. Assim, os hidrocarbonetos saturados podem ser considerados como formados somente por orbitais σ, enquanto que os aromáticos e os não saturados contém orbitais σ e π. Para moléculas planares os orbitais σ são simétricos em relação ao plano molecular, e os π são anti-simétricos.

2 - O MÉTODO DE HÜCKEL [3]

2.1 - *Separação σ-π*

Para o tratamento de moléculas com elétrons π é possível escrever o Hamiltoniano eletrônico total como:

$$\hat{H} = \hat{H}_{\pi} + \hat{H}_{\sigma} + \hat{I}_{\sigma\pi} \qquad (11.1)$$

onde $\hat{H}_{\pi}$ contém os termos de energia cinética e potencial relativos aos elétrons π, $\hat{H}_{\sigma}$ contém os termos de energia cinética e potencial relativos aos elétrons σ e $\hat{I}_{\sigma\pi}$ contém os termos de interação entre os elétrons σ e π.

A *separação* σ-π é baseada na suposição de que não há interação entre os elétrons σ e π, o que equivale a desprezar o têrmo $\hat{I}_{\sigma\pi}$. A validez desta aproximação é perfeitamente aceitável numa teoria simples como a de Hückel. Assim:

$$\hat{I}_{\sigma\pi} = 0$$

$$\hat{H} = \hat{H}_{\pi} + \hat{H}_{\sigma}$$

e a função de onda é separável:

$$\Psi(1,2,\ldots,N) = \Phi_{\pi}(1,2,\ldots,N)\Phi_{\sigma}(N+1,N+2,\ldots,N+M) \qquad (11.2)$$

onde M é o número de elétrons que participam de ligações σ. As equações à serem resolvidas são:

$$\hat{H}_{\sigma}\Phi_{\sigma} = E_{\sigma}\Phi_{\sigma} \qquad (11.3)$$

e

$$\hat{H}_{\pi}\Phi_{\pi} = E_{\pi}\Phi_{\pi} \qquad (11.4)$$

Daqui em diante ocupar-nos-emos somente da resolução da eq. 11.4.

2.2 - *Modelo de Orbitais Moleculares*

Neste modelo de partículas independentes, o Hamiltoniano $\hat{H}_{\pi}$ é escrito como uma soma de Hamiltonianos efetivos $\hat{h}_{\pi}(i)$ de uma partícula:

$$\hat{H}_{\pi} = \sum_{i} \hat{h}_{\pi}(i) \qquad (11.5)$$

com

$$h_\pi(i) = -\frac{1}{2}\nabla^2(i) + \hat{V}_\pi(i) \tag{11.6}$$

e a função de onda Φ_π é um produto antisimetrizado de N spin-orbitais π moleculares:

$$\Phi_\pi(1,2,\ldots,N) = \hat{A}\left[\psi_1\alpha(1)\psi_1\beta(2)\psi_2\alpha(3)\ldots\right] \tag{11.7}$$

2.3 - *Método CLOA-OM*

Os orbitais moleculares da eq. 11.7 podem ser exprimidos como combinações lineares de orbitais atômicos:

$$\psi_i(1) = \sum_{\mu=1}^{n} c_\mu^{(i)}\phi_\mu(1) \tag{11.8}$$

onde os orbitais atômicos ϕ_μ que participam da expansão são todos aqueles capazes de participar da nuvem π molecular. Os coeficientes $c_\mu^{(i)}$ são determinados pelo método variacional, resolvendo o sistema de equações seculares:

$$\sum_{\mu=1}^{n}(h_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu})c_\mu^{(\nu)} = 0 \qquad \nu = 1,2,\ldots,n$$

onde

$$h_{\mu\nu} = \int\phi_\mu^* \hat{h}\, \phi_\nu\, d\tau \tag{11.9}$$

e

$$S_{\mu\nu} = \int\phi_\mu^*\phi_\nu d\tau$$

2.4 - *O Método de Hückel*

O método de Hückel simplifica ao máximo a resolução das eqs. 11.9, substituindo as integrais $h_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ por parâmetros conhecidos:

i) $S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$ onde δ é o delta de Krönecker;

ii) $h_{\mu\mu} = \alpha$ onde α é um parâmetro;

iii) $h_{\mu\nu} = \beta$ se μ e ν pertencem a átomos ligados entre si;

$h_{\mu\nu} = 0$ se μ e ν pertencem a átomos não ligados entre si.

A constante α é *a mesma para um mesmo orbital* ϕ_μ, seja qual for a sua posição na molécula: ela representa a energia efetiva de um elétron ligado ocupando um orbital ϕ_μ, e se denomina *integral de Coulomb*. Analogamente, a constante β é a *mesma para todo par de orbitais* ϕ_μ e ϕ_ν ligados e representa a interação entre elétrons que ocupam esses orbitais: denomina-se *integral de ressonância.*

Tanto α como β são negativos; com efeito, α e β são integrais sobre o hamiltoniano efetivo $\hat{h}_{ef}(1)$ que é um operador negativo:

$$\hat{h}_{ef}(1) = -\frac{1}{2}\nabla^2(1) + \hat{V}(1)$$

onde $\hat{V}(1)$ representa a combinação da atração do elétron 1 pelos núcleos e da repulsão do elétron 1 pelos outros elétrons; para um *elétron ligado*, é evidente que o resultado é uma atração do elétron pela carga positiva efetiva do *caroço molecular:* assim $\hat{V}(1)$ corresponde a uma atração e é negativo*.

3 - *APLICAÇÃO AO ETILENO*

3.1 - *Escolha dos Orbitais Atômicos de Base* $\{\phi_\mu\}$

No etileno, assim como em grande número de outros compostos de carbono não saturados, o átomo de carbono aparece com valência três, sendo que as três ligações são coplanares e formam aproximadamente ângulos de 120°. Para estes casos é comumente utilizado o conceito de orbitais híbridos sp^2: três dos orbitais de valência do carbono,

$$2s, 2p_x, 2p_y$$

são combinados para formar três híbridos sp^2 (Cap. X):

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\phi(2s) + \frac{2}{\sqrt{6}}\,\phi(2p_x)$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\phi(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\,\phi(2p_x) + \frac{1}{\sqrt{2}}\,\phi(2p_y) \qquad (11.10)$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,\phi(2s) - \frac{1}{\sqrt{6}}\,\phi(2p_x) - \frac{1}{\sqrt{2}}\,\phi(2p_y)$$

---

*NOTA: por *caroço molecular* entendemos a combinação do núcleo e dos elétrons das camadas mais internas, que em inglês é chamada de "core" e que alguns autores chamam de "núcleo eletrônico".

e o orbital atômico restante, $2p_z$, permanece perpendicular ao plano definido pelos três híbridos (Fig. 11.1). Os orbitais h_i participam das ligações σ,

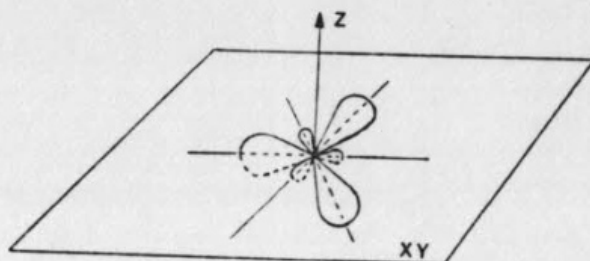



Fig. 11.1 - *Hibridização sp²*.

enquanto que os orbitais $2p_z$ para os quais os eixos de ligação estão contidos no plano nodal, formam os orbitais π moleculares. Para o etileno, as estruturas σ e π eletrônicas foram representadas separadamente nas Figs 11.2a e 11.2b respectivamente.

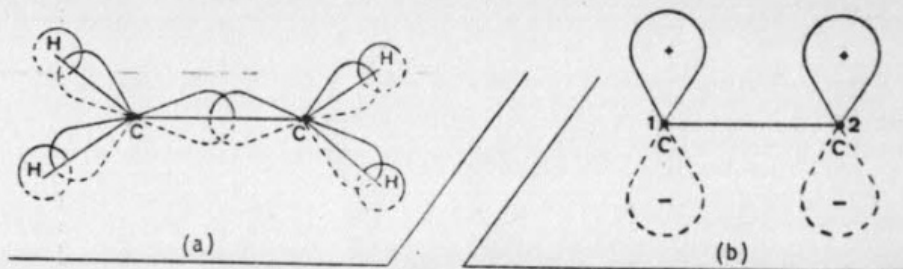



Fig. 11.2 - *Ligações σ e π no etileno*.

3.2 - *Determinante Secular para $\hat{h}_\pi$ no Etileno*

Havendo somente dois orbitais atômicos à considerar:

$$\phi_1 = 2p_{z_1}$$

$$\phi_2 = 2p_{z_2}$$

o determinante secular será de 2 X 2:

$$\begin{vmatrix} h_{11} - \varepsilon S_{11} & h_{12} - \varepsilon S_{12} \\ h_{21} - \varepsilon S_{21} & h_{22} - \varepsilon S_{22} \end{vmatrix} = 0 \qquad (11.11)$$

Utilizando as aproximações de Hückel, temos:

$h_{11} = h_{22} = \alpha_C$

$h_{21} = h_{12} = \beta_{C-C}$

$S_{11} = S_{22} = 1$

$S_{12} = S_{21} = 0$

onde os parâmetros α_C e β_{C-C} correspondem a átomos de carbono em hibridização sp^2. O determinante secular adquire a seguinte forma:

$$\begin{vmatrix} \alpha_C & \beta_{C-C} \\ \beta_{C-C} & \alpha_C \end{vmatrix} = 0 \qquad (11.12)$$

É costume simplificá-lo ainda mais introduzindo certas convenções (que não representam nenhuma nova aproximação):

(1) escolhe-se o zero de energia igual ao parâmetro α_C do carbono sp^2:

$$\alpha_C = 0 \qquad (11.13)$$

(2) escolhe-se a unidade de energia igual ao valor absoluto de β_{C-C}:

$$|\beta_{C-C}| = 1 \qquad (11.14)$$

ou, como β_{C-C} é negativo:

$\beta_{C-C} = -1$

O determinante (11.12) fica na forma seguinte:

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & -1 \\ -1 & -\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

ou, multiplicando por (-1):

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & 1 \\ 1 & \varepsilon \end{vmatrix} = 0 \qquad (11.15)$$

3.3 - *Autovalores e Autofunções*

A solução da eq. 11.15 é imediata:

$$\varepsilon^2 - 1 = 0$$

$$\varepsilon = \pm 1 \tag{11.16}$$

Os níveis de energia são em unidades de $\left|\beta_{C-C}\right|$.

$$\varepsilon_1 = -1$$

$$\varepsilon_2 = 1 \tag{11.17}$$

e o diagrama de níveis é o da Fig. 11.3. Como são dois elétrons π, no esta-

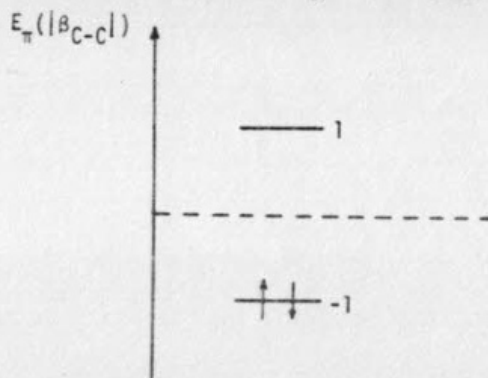



Fig. 11.3 - *Diagrama de energias orbitais π para o etileno.*

do fundamental ambos ocupam o orbital de energia ε_1. A energia total é $E_\pi = 2\varepsilon_1$ e a configuração é $(\psi_1)^2$.

Os orbitais moleculares ψ_1 e ψ_2 são obtidos resolvendo:

$$\begin{bmatrix} \varepsilon_i & 1 \\ 1 & \varepsilon_i \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1^{(i)} \\ c_2^{(i)} \end{bmatrix} = 0$$

Vimos que, quando se tem n equações homogêneas, basta resolver n-1 delas (Cap. IX); assim, para $\varepsilon_1 = -1$ teremos

$$(+1)\ c_1^{(1)} - (1)\ c_2^{(1)} = 0$$

ou

$$c_1^{(1)} = c_2^{(1)}$$

e

$$\psi_1 = c_1^{(1)}\left[2p_{z_1} + 2p_{z_2}\right]$$

Analogamente, para $\varepsilon_2 = +1$:

$$(-1)\ c_1^{(2)} - (1)\ c_2^{(2)} = 0$$

$$c_1^{(2)} = -c_2^{(2)}$$

e

$$\psi_2 = c_1^{(2)}\left[2p_{z_1} - 2p_{z_2}\right]$$

As constantes $c_1^{(1)}$ e $c_1^{(2)}$ são obtidas das integrais de normalização:

$$\int \psi_1^*(1)\psi_1(1)d\tau_1 = 1$$

e

$$\int \psi_2^*(1)\psi_2(1)d\tau_1 = 1$$

respectivamente, utilizando as aproximações de Hückel. Consideremos, por exemplo, a primeira:

$$\int \psi_1^*(1)\psi_1(1)d\tau_1 = (c_1^{(1)})^2\left[\int (2p_{z_1})^2 d\tau_1 + \int (2p_{z_2})^2 d\tau_1 + 2\int (2p_{z_1})(2p_{z_2})d\tau_1\right]$$

$$= (c_1^{(1)})^2\left[1 + 1 + 0\right] = 2(c_1^{(1)})^2 = 1$$

Assim:

$$c_1^{(1)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

e

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[2p_{z_1} + 2p_{z_2}\right] \tag{11.18}$$

Analogamente encontramos que:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[2p_{z_1} - 2p_{z_2}\right]$$

As formas dos orbitais π moleculares são as mesmas que na Fig. 9.12 para moléculas diatômicas homonucleares.

4 - O BUTADIENO: *Cálculo de Indices Moleculares*

4.1 - *Autofunções e Autovalores*

A molécula de butadieno, $H_2C = CH - CH = CH_2$, possue quatro carbonos com hibridização sp^2 e portanto quatro orbitais $2p_z$ do carbono para formação de orbitais π (Fig. 11.4).

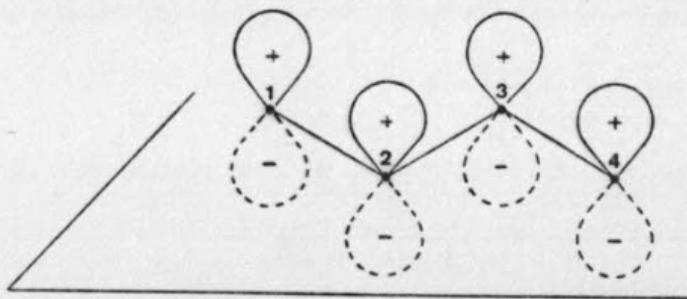



Fig. 11.4 - *Os orbitais p_z do butadieno.*

O determinante secular é:

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & -1 & 0 & 0 \\ -1 & -\varepsilon & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -\varepsilon & -1 \\ 0 & 0 & -1 & -\varepsilon \end{vmatrix} = 0 \tag{11.19}$$

ou, desenvolvendo:

$$\varepsilon^4 - 3\varepsilon^2 + 1 = 0$$

cujas soluções são:

$$\varepsilon = \pm 1,62$$

e

$$\varepsilon = \pm 0,62$$

em unidades de $\left|\beta_{C-C}\right|$. O diagrama de energias é dado na Fig. 11.5; e, por

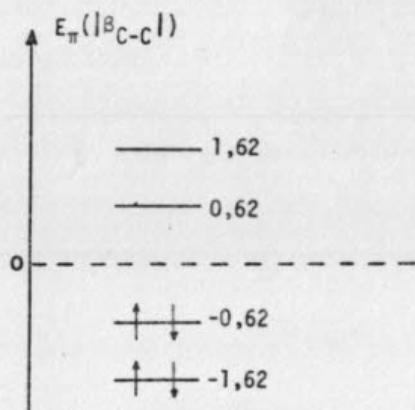



Fig. 11.5 - *Diagrama de energias orbitais do butadieno.*

serem quatro elétrons,

$$E_\pi(\text{nível fundamental}) = 2(-1,62) + 2(-0,62) = -4,48$$

A configuração correspondente é:

$$(\psi_1)^2(\psi_2)^2$$

Substituindo os valores da energia na equação secular e normalizando, achamos os orbitais moleculares:

$$\begin{aligned}
\psi_1 &= 0,37\phi_1 + 0,60\phi_2 + 0,60\phi_3 + 0,37\phi_4 \\
\psi_2 &= 0,60\phi_1 + 0,37\phi_2 - 0,37\phi_3 - 0,60\phi_4 \\
\psi_3 &= 0,60\phi_1 - 0,37\phi_2 - 0,37\phi_3 + 0,60\phi_4 \\
\psi_4 &= 0,37\phi_1 - 0,60\phi_2 + 0,60\phi_3 - 0,37\phi_4
\end{aligned} \qquad (11.20)$$

os quais estão representados esquematicamente na Fig. 11.6

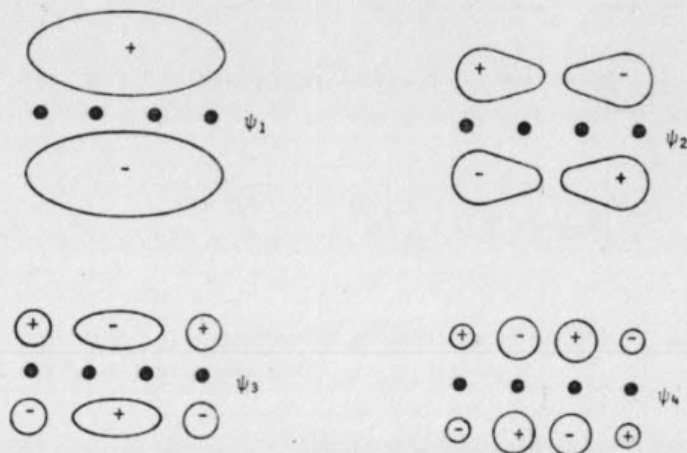



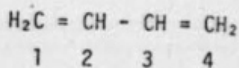
Fig. 11.6 - *Orbitais moleculares do butadieno.*

4.2 - Energia de Deslocalização [3]

A energia total π calculada para o butadieno no nível fundamental é:

$$E_\pi = -4{,}48$$

Porém, se as ligações π estivessem localizadas sobre as ligações das extremidades sem possibilidade de deslocalização entre os carbonos 2 e 3:

$$\underset{1}{H_2C} = \underset{2}{CH} - \underset{3}{CH} = \underset{4}{CH_2}$$

a energia total π seria igual à de duas moléculas de etileno:

$$E_\pi(\text{sem deslocalização}) = -4{,}0$$

Assim, a existência de deslocalização *estabiliza* a molécula numa quantidade

$$ED_\pi = E_\pi(\text{sem deslocalização}) - E_\pi = 0{,}48$$

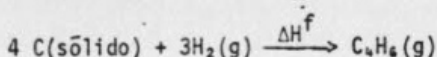
chamada *energia de deslocalização*. Esta pode ser correlacionada com a *energia de ressonância* (ER) [3] determinada experimentalmente por medições termoquímicas.

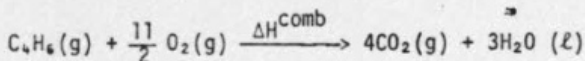
Dois métodos são comumente empregados para determinar a energia de ressonância empírica: o primeiro, medindo calores de formação; o segundo, calores de hidrogenação. O primeiro é satisfatório para moléculas com energia de ressonância grande, por exemplo, moléculas aromáticas; o segundo é em geral o melhor, especialmente para moléculas, como butadieno, que têm ER pequena.

4.2.1. Determinação de ER por Calores de Formação

$$\text{ER(experimental)} = \Delta H^{f}_{obs} - \Delta H^{f}_{calc} \qquad (11.21)$$

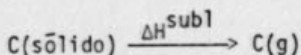
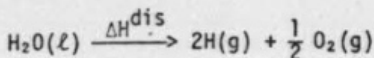
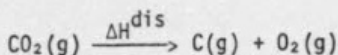
onde ΔH^{f}_{obs} é o calor liberado à pressão constante quando um mol de substância à 298°K é formado a partir de seus elementos no estado padrão a 298°K; no caso do butadieno por exemplo:

$$4\ C(\text{sólido}) + 3H_2(g) \xrightarrow{\Delta H^{f}} C_4H_6(g)$$

Os calores de formação são, em geral, obtidos *via* os calores de combustão,

$$C_4H_6(g) + \frac{11}{2}\, O_2(g) \xrightarrow{\Delta H^{comb}} 4CO_2(g) + 3H_2O\ (\ell)$$

e os calores de dissociação do $CO_2(g)$, $H_2O\ (\ell)$, $H_2(g)$ e o de sublimação do grafite:

$$CO_2(g) \xrightarrow{\Delta H^{dis}} C(g) + O_2(g)$$

$$H_2O(\ell) \xrightarrow{\Delta H^{dis}} 2H(g) + \frac{1}{2}\, O_2(g)$$

$$C(\text{sólido}) \xrightarrow{\Delta H^{subl}} C(g)$$

O calor de formação calculado, ΔH^{f}_{calc}, é obtido a partir de dados experimentais de energias de ligação E_{C-C}, E_{C-H}, $E_{C=C}$. A determinação da energia de ressonância do butadieno por este método é o tema do Exercício 4.

4.2.2 - Determinação de ED_{π} por Calores de Hidrogenação.

O calor de hidrogenação de um hidrocarboneto não saturado se define como o calor absorvido ou liberado quando um mol do hidrocarboneto é convertido no correspondente composto saturado. Assim, por exemplo, o calor de hidrogenação do (trans)-1,3-butadieno (g), correspondente à reação:

$$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2 \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

é $\Delta H^h = -57,1$ kcal/mol. Se na molécula de butadieno não houvesse deslocalização, o calor de hidrogenação seria aproximadamente duas vezes o calor de hidrogenação do 1-buteno:

$$H_2C = CH - CH_2 - CH_3, \qquad \Delta H^h = -30,3 \text{ kcal/mol}$$

A diferença:

$$2(30,3) - 57,1 = 3,5 \text{ kcal/mol}$$

corresponde a um *aumento* da estabilidade do butadieno atribuída à deslocalização dos elétrons π e é chamada de *energia de ressonância empírica*. Em geral:

$$ER(\text{experimental}) = \left[\Delta H^h\right]_{calc} - \left[\Delta H^h\right]_{obs} \tag{11.22}$$

4.2.3 - Comparação entre as ER empíricas e as ED_π calculadas pelo Método de Hückel

As energias de ressonância empíricas estão compostas de outros fatores além das energias de deslocalização π, devido a que durante as reações químicas ocorrem uma série de modificações nas ligações das moléculas envolvidas [3].

As ED_π teóricas estão exprimidas em unidades de β_{C-C}, parâmetro este cujo valor é desconhecido. Assim, as ED_π não podem ser comparadas com as ER em valor absoluto, mas ambas podem ser correlacionadas por constituirem critérios aproximadamente paralelos de estabilidade relativa em séries de moléculas parecidas.

É inútil procurar um valor de β_{C-C} de caráter aproximadamente "universal", pois β_{C-C} depende em última instância, da molécula considerada. Entretanto, pode se esperar que:

(1) numa série de moléculas parecidas

e

(2) para comparação de uma mesma propriedade dessas moléculas,

β_{C-C} possa ser considerado constante. Uma estimativa de β_{C-C} pode ser feita, por exemplo, igualando ED_π à ER para uma série de hidrocarbonetos e fazendo uma média dos valores de β_{C-C} obtidos.

4.3 - *Cargas Eletrônicas* π

O conceito de população eletrônica foi introduzido no Cap. IX. Em calculos de Hückel a população eletrônica sobre os átomos se denomina tradicionalmente *densidade de carga* eletrônica. Nós preferimos o de *carga eletrônica* π. Definiremos aqui novamente este conceito, utilizando as aproximações de Hückel.

Consideremos um orbital molecular ψ_i ocupado por um elétron. A probabilidade total de um elétron ocupar o orbital ψ_i é:

$$\int_{\text{todo espaço}} \psi_i^*(1)\psi_i(1)d\tau_1 = 1$$

Substituindo ψ_i pela expressão em termos dos orbitais atômicos e desenvolvendo, obtemos:

$$\int [\sum_\mu c_\mu^{(i)}\phi_\mu(1)][\sum_\nu c_\nu^{(i)}\phi_\nu(1)]d\tau_1 = 1$$

ou, utilizando a aproximação do recobrimento nulo:

$$(c_1^{(i)})^2 + (c_2^{(i)})^2 + \dots (c_n^{(i)})^2 = 1 \qquad (11.23)$$

Assim, a probabilidade total de um elétron ocupar ψ_i é dada por uma soma de contribuições de cada orbital atômico ϕ_μ. O têrmo $(c_\mu^i)^2$ pode ser interpretado como a *carga eletrônica parcial* $q_\mu^{(i)}$ sobre o orbital atômico ϕ_μ devido à presença de um elétron no orbital molecular ψ_i (para sermos rigorosos, $q_\mu^{(i)}$ deveria ser $(c_\mu^{(i)})^2$ vêzes a carga eletrônica). A *carga eletrônica total sobre o orbital atômico* ϕ_μ é

$$q_\mu = \sum_i n_i q_\mu^{(i)} \qquad (11.24)$$

ou

$$q_\mu = \sum_i n_i (c_\mu^{(i)})^2$$

onde a soma é sobre todos os orbitais moleculares ocupados, e n_i indica o *número de ocupação* do orbital molecular ψ_i (isto é, o número de elétrons no or

bital molecular ψ_i; n_i pode ser 0, 1 ou 2).

Para o butadieno, por exemplo, a carga eletrônica sobre o carbono 1 é:

$$q_1 = 2(c_1^{(1)})^2 + 2(c_1^{(2)})^2$$

$$= 2(0{,}37)^2 + 2(0{,}60)^2 = 1$$

e analogamente, as cargas eletrônicas sobre os outros carbonos são:

$$q_2 = q_3 = q_4 = 1$$

De acordo com o método de Hückel, então a carga eletrônica π no butadieno está distribuida homogeneamente sobre os quatro carbonos (Fig. 11.7).

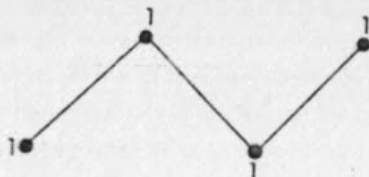



Fig. 11.7 - *Distribuição de carga π entre os átomos de carbono do butadieno.*

Para muitos hidrocarbonetos (benzeno, naftaleno,...) a carga eletrônica π em cada carbono é exatamente um, o qual é consistente com o fato de termos utilizado o mesmo parâmetro α para todos os átomos de carbono. Porém, estes resultados não são gerais; no azuleno e no ânion alilo, por exemplo, as cargas variam de átomo a átomo de carbono (Fig. 11.8a e b)

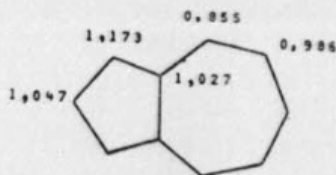



Fig. 11.8 - *Cargas π nas moléculas de (a) azuleno, (b) ânion alilo.*

A distribuição da carga eletrônica π numa molécula é responsável por uma variedade de fenômenos observáveis como, por exemplo, o momento dipolar e a orientação e a possibilidade de ataque por reagentes [4] (estes pontos serão analisados com maiores detalhes no fim deste capítulo).

4.4 - *Ordens de Ligação*

Definimos como ordem de ligação uma quantidade análoga à q_μ e que presumivelmente deve dar uma idéia da distribuição dos elétrons nas regiões *entre* os átomos. É semelhante à população de recobrimento definida no Cap. IX. Para a ligação entre ϕ_μ e ϕ_ν:

$$p_{\mu\nu} = \sum_{i}^{\text{ocup.}} n_i \, c_\mu^{(i)} c_\nu^{(i)}$$

Para o butadieno obtemos:

$$p_{12} = 2(0,37)(0,60) + 2(0,60)(0,37) = 0,89$$

e analogamente:

$$p_{23} = 0,45$$

$$p_{34} = 0,89$$

Os resultados Fig. 11.9 estão de acordo com a representação comumente adotada do butadieno com duplas ligações entre os carbonos (1,2) e (3,4). É in-

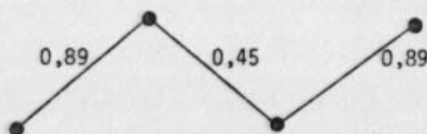



Fig. 11.9 - *Ordens de ligação no butadieno.*

teressa te notar que no etileno $p_{12} = 1$; uma dupla ligação perfeitamente localizada deve ter uma ordem de ligação igual a 1; no butadieno a deslocalização faz com que nenhuma das três seja realmente "dupla".

As ordens de ligação podem ser relacionadas com propriedades físicas mensuráveis, como forças de ligação e comprimentos de ligação, ambas obtidas a partir de espectros de rotação-vibração (ver Cap. VIII).

4.5 - *Os orbitais moleculares HOMO e LEMO*

Outros índices interessantes que podem ser ressaltados são as energias do último orbital molecular ocupado, HOMO (highest occupied molecular orbital) e do primeiro orbital molecular vazio, LEMO (lowest empty molecular orbital). Para o butadieno

$$\varepsilon(\text{HOMO}) = \varepsilon_2 = -0{,}62$$

$$\varepsilon(\text{LEMO}) = \varepsilon_3 = +0{,}62$$

O valor de $\varepsilon(\text{HOMO})$ pode ser relacionado com o potencial de ionização da molécula; a diferença

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon(\text{LEMO}) - \varepsilon(\text{HOMO})$$

corresponde a energia necessária para excitar um elétron do último orbital ocupado para o primeiro orbital vazio. O comprimento de onda correspondente a esta transição (a mais intensa, em geral) pode ser comparado com o valor experimental obtido do espectro eletrônico.

5 - *HIDROCARBONETOS ALTERNADOS*

Estes são moléculas conjugadas nas quais os átomos de carbono podem ser divididos em dois conjuntos: um marcado com asteriscos e outro sem (Fig. 11.10) tais que dois átomos do mesmo conjunto não estejam nunca ligados. O butadieno é alternado, o naftaleno e o benzociclobutadieno são alternados; o

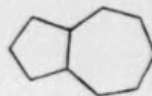



Fig. 11.10 - *Hidrocarbonetos alternados e não alternados*

azuleno não o é.

Algumas propriedades do butadieno são características de todos os hidrocarbonetos alternados:

i) os orbitais moleculares ocorrem em pares, com as energias simetri-

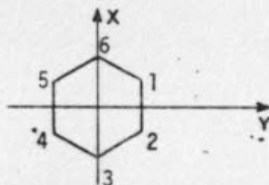
camente distribuídas em relação ao zero (Fig. 11.5).

ii) Os coeficientes destes orbitais moleculares são iguais em valor absoluto e têm sinais iguais ou opostos (eq. 11.20).

iii) Para hidrocarbonetos *neutros*, a carga eletrônica é 1 sobre todos os carbonos (Sec. 4.3). Consequentemente, os hidrocarbonetos alternados neutros devem ser não polares; os não alternados, como o azuleno (Fig. 11.10), são geralmente polares.

iv) Se o hidrocarboneto alternado têm um número ímpar de carbonos ele deve ter um orbital não ligante, $\varepsilon = 0$. Com efeito, se o número de orbitais atômicos é ímpar, o número de raízes é ímpar; para manter a simetria (i), o nível restante deve ter energia zero.

6 - A REGRA DO 4n+2

Consideremos a molécula de benzeno que possui seis orbitais $2p_z$ sobre os seis carbonos com hibridização sp^2:

O determinante secular é:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & 1 & & & & 1 \\ 1 & \varepsilon & 1 & & & \\ & 1 & \varepsilon & 1 & & \\ & & 1 & \varepsilon & 1 & \\ & & & 1 & \varepsilon & 1 \\ 1 & & & & 1 & \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

cujos autovalores são:

$$\varepsilon = -2,\ -1,\ -1,\ 1,\ 1,\ 2 \quad \text{em unidades de } |\beta_{C-C}|$$

Os orbitais moleculares são:

$$E = -2 \qquad \psi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}}(\phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \phi_4 + \phi_5 + \phi_6)$$

$$E = -1 \quad \psi_2 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 + \phi_2 - \phi_3 - 2\phi_4 - \phi_5 + \phi_6)$$

$$E = -1 \quad \psi_3 = \frac{1}{2} (\phi_2 + \phi_3 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$E = +1 \quad \psi_4 = \frac{1}{2} (\phi_2 - \phi_3 + \phi_5 - \phi_6)$$

$$E = +1 \quad \psi_5 = \frac{1}{\sqrt{12}} (2\phi_1 - \phi_2 - \phi_3 + 2\phi_4 - \phi_5 - \phi_6)$$

$$E = +2 \quad \psi_6 = \frac{1}{\sqrt{6}} (\phi_1 - \phi_2 + \phi_3 - \phi_4 + \phi_5 - \phi_6)$$

Verificamos que o benzeno é hidrocarboneto alternado e que os autovalores e as autofunções obedecem as regras da Sec. 5. O diagrama de níveis é o seguinte (Fig. 11.11):

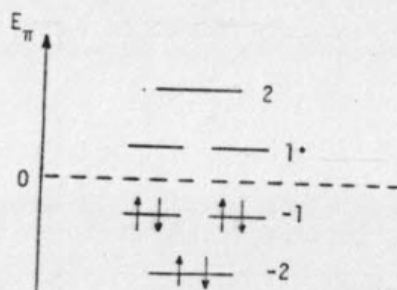



Fig. 11.11 - *Energias orbitais do benzeno.*

Os seis elétrons ocupam os três orbitais moleculares ligantes, sendo que a configuração é:

$$\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2$$

correspondente à capas fechadas, e portanto quimicamente estável. Os orbitais moleculares do benzeno estão representados na Fig. 11.12.

Para benzeno e outros polienos cíclicos C_NH_N, Longuet-Higgins [6] têm descoberto um método geométrico muito simples de determinar os níveis de energia no modêlo de Hückel. Este é exemplificado na Fig. 11.13. Se o vértice inferior do polígono coincide com $\varepsilon = -2$ e o centro do círculo no qual o polígono está inscrito coincide com o zero de energia, as posições dos

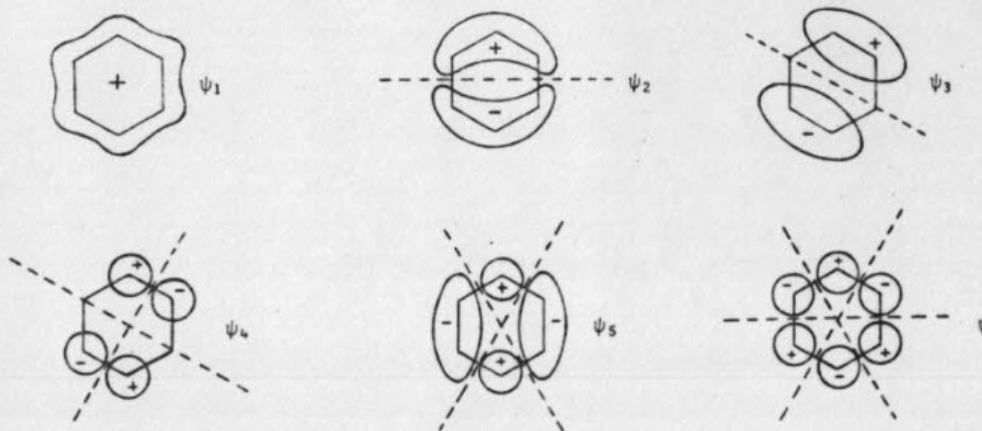



Fig. 11.12 - *Orbitais moleculares do benzeno.*

outros vértices coincidem com os outros níveis de energia, e o número de vértices correspondentes à mesma energia indica a degenerescência do nível (R

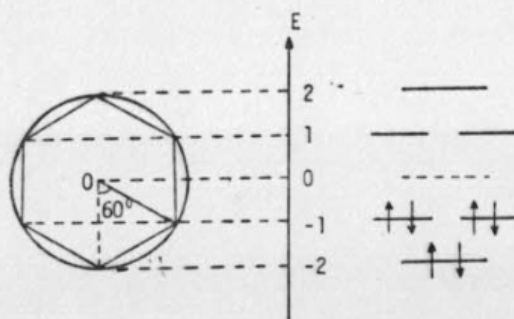



Fig. 11.13 - *Método geométrico de Longuet-Higgins.*

do círculo = 2; distância OB = OA cos 60° = $R(\frac{1}{2}) = 1$).

Este resultado é totalmente geral. Para o radical tropilo, C_7H_7, os níveis de energia são calculados geometricamente na Fig. 11.14.

É interessante observar que um dos elétrons ocupa um orbital antiligante, o que permite pensar que C_7H_7 não seja muito estável [7]: este radical foi dificilmente conseguido em solução à baixas temperaturas e em matrizes cristalinas à temperatura ambiente. Entretanto, o íon $C_7H_7^+$ cuja configuração é de capa fechada foi sintetizado em 1891 em forma de cristais de $C_7H_7^+$ Br^- perfeitamente estáveis.

Um tratamento semelhante permite predizer também a particular estabilidade do ânion $C_5H_5^-$, o qual, como C_6H_6 e $C_7H_7^+$, têm seis elétrons π e uma

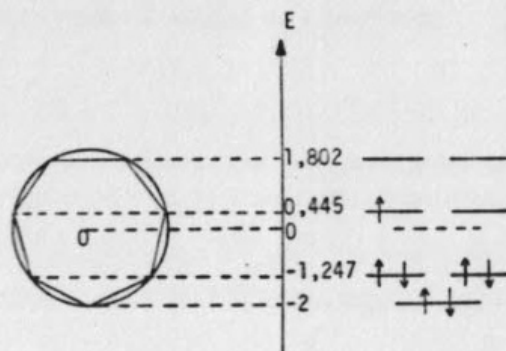



Fig. 11.14 - *Determinação geométrica das energias orbitais do radical tropilo.*

configuração de capa fechada. Analisando o esquema de níveis de energia para ciclos C_NH_N com $3 \leq H \leq 8$ (Fig. 11.15) verificamos que aqueles que possuem

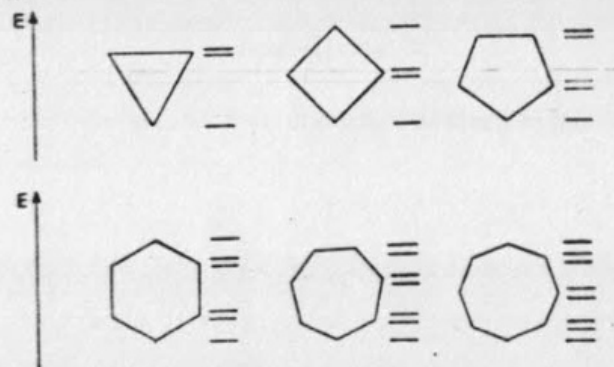
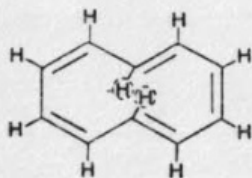
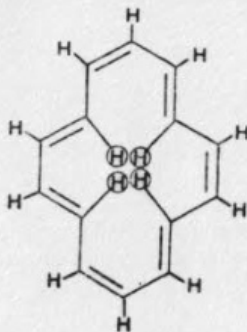
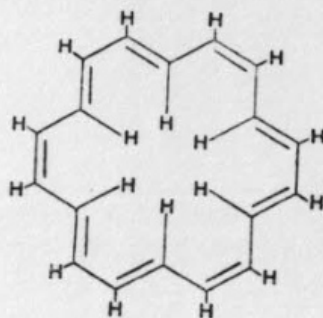



Fig. 11.15 - *Determinação geométrica das energias orbitais de hidrocarbonetos cíclicos com três à oito carbonos.*

4n+2 elétrons π possuem configurações de capa fechada e são particularmente estáveis. Esta regra é conhecida como *regra do 4n+2*.

Consideremos o que acontece quando $n > 1$ [8]. Os compostos com 4n+2 elétrons π e $n > 1$ são chamados *anulenos*: para estes ciclos ocorre distorção em ligações C-C curtas e compridas, pois fatores estéricos impedem que as moléculas se adaptem à configuração planar necessária para a conjugação: $C_{10}H_{10}$ não tem sido preparado ainda, e $C_{14}H_{14}$ é instável. Para $n = 4$, um anel contendo 18 carbonos têm sido preparado: é tipicamente aromático e relativamente estável.

$C_{10}H_{10}$ $C_{14}H_{14}$ $C_{18}H_{18}$

7 - RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES SECULARES [3,9]

7.1 - *Obtenção dos autovalores*

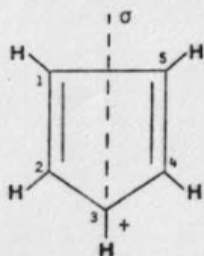
Para o benzeno, o determinante secular de 6 X 6 fornece uma equação de sexto grau,

$$x^6 - 6x^4 + 9x^2 - 4 = 0$$

redutível ã uma de terceiro grau,

$$y^3 - 6y^2 + 9y - 4 = 0$$

com uma raiz evidente, y=1. Nem sempre, porém, é possível obter tão facilmente os autovalores da equação secular. Para moléculas com simetria, a teoria de grupos permite blocar o determinante secular de maneira a torná-lo resolvível. Como vimos no Cap. X, mesmo sem saber teoria de grupos é possível aproveitar certas propriedades de simetria para simplificar o problema.

Consideremos, por exemplo o cátion pentadienilo:

Na base de orbitais atômicos ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3, ϕ_4, ϕ_5 de cada átomo de carbono, o

determinante secular conduz à equação de autovalores:

$$\varepsilon^5 - 5\varepsilon^3 + 5\varepsilon + 2 = 0$$

Em vez dessa base podemos utilizar uma base de orbitais de grupo adaptados à simetria da molécula com relação à uma reflexão no plano σ que divide a molécula passando pelo carbono 3. Estes são:

$g_1 = \phi_3$ simétrico com relação à σ

$g_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_5)$ simétrico

$g_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 + \phi_4)$ simétrico

$g_4 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_5)$ antisimétrico

$g_5 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_2 - \phi_4)$ antisimétrico

Nesta base, o determinante secular fica dividido num bloco de 3X3 (g_1, g_2, g_3) e um bloco de 2X2 (g_4, g_5):

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon & 1 & 0 & 0 \\ \sqrt{2} & 1 & \varepsilon & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & \varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

As equações de autovalores são:

$$\varepsilon^3 - 3\varepsilon = 0$$

para o bloco superior, e:

$$\varepsilon^2 - 1 = 0$$

para o bloco inferior. As raizes são obtidas então sem dificuldade, sendo:

$$\varepsilon = 0, \pm\sqrt{3}$$

e

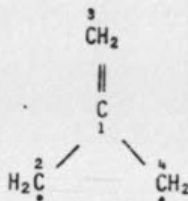
$$\varepsilon = \pm 1$$

respectivamente.

7.2 - *Obtenção dos autovetores*

Em geral, a obtenção dos autovetores não apresenta dificuldades. Entretanto, quando existem raizes múltiplas é preciso introduzir a condição adicional de que os autovetores correspondentes à raiz múltipla sejam ortogonais.

Consideremos por exemplo o biradical trimetilenometilo:

$$\overset{3}{CH_2}$$
$$\|$$
$$\underset{1}{C}$$
$$\diagup \qquad \diagdown$$
$$H_2\overset{2}{\dot{C}} \qquad \overset{4}{\dot{C}}H_2$$

cujo determinante secular na base dos orbitais p_z de cada carbono é:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \varepsilon & 0 & 0 \\ 1 & 0 & \varepsilon & 0 \\ 1 & 0 & 0 & \varepsilon \end{vmatrix}$$

e cujos autovalores são:

$$\varepsilon = -\sqrt{3},\ 0,\ 0,\ \sqrt{3}$$

Para achar os autovalores correspondentes à raiz dupla, $\varepsilon = 0$, substituimos o valor da raiz na equação secular e obtemos o seguinte sistema de equações para as constantes:

$$\begin{cases} c_2 + c_3 + c_4 = 0 \\ c_1 = 0 \\ c_1 = 0 \\ c_1 = 0 \end{cases}$$

Se bem que a constante c_1 é,definitivamente, igual a zero, as outras três

o indeterminadas, devendo apenas satisfazer a primeira relação. Neste ca-
, podemos, *arbitrariamente*, escolher, por exemplo:

$$c_2 = 0$$

onde

$$c_3 = - c_4$$

licando a condição de normalização:

$$c_3^2 + c_4^2 = 1$$

temos o orbital molecular:

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_3 - \phi_4)$$

ra determinar o segundo orbital molecular,

$$\psi_3 = c_2'\phi_2 + c_3'\phi_3 + c_4'\phi_4$$

rrespondente ao mesmo autovalor $\varepsilon = 0$, impomos a condição de ortogonalida-
:

$$\int \psi_2 \psi_3 d\tau = 0$$

$$\int (\phi_3 - \phi_4)(c_2'\phi_2 + c_3'\phi_3 + c_4'\phi_4) d\tau = 0$$

qual obtemos

$$c_3' = c_4'$$

ta relação, juntamente com:

$$c_2' + c_3' + c_4' = 0$$

$$(c_2')^2 + (c_3')^2 + (c_4')^2 = 1$$

conduz à expressão para ψ_3:

$$\psi_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \left[2\phi_2+\phi_3+\phi_4\right]$$

7.3 - *Programa de Computador*: HUCKL

Geralmente os problemas de interesse não se simplificam, e é necessário recorrer às técnicas de diagonalização de matrizes [10]; as soluções são convenientemente achadas utilizando um computador. Para esses fins temos escrito um pequeno programa, cuja listagem completa se encontra no Apêndice 15, e que permite obter, introduzindo apenas alguns cartões de dados, os autovalores e as autofunções, as cargas eletrônicas e as ordens de ligação para qualquer molécula com até cinquenta elétrons π.

O programa HUCKL está escrito em Fortran IV para o computador HP 2100.

8 - MOLÉCULAS COM HETEROÁTOMOS

8.1 - *Escolha dos Parâmetros*

Quando os átomos que participam dos orbitais moleculares π não são átomos de carbono, surge o problema da escolha apropriada dos parâmetros α_X e β_{C-X}. Uma literatura vastíssima têm sido escrita sobre este tema, e o resultado é uma variedade de parâmetros entre os quais é muito difícil escolher. Um dos pioneiros no campo foi Streitweiser [5] quem divulgou uma série mais ou menos coerente de parâmetros para alguns heteroátomos; utilizaremos aqui os parâmetros de Streitweiser e alguns adicionais.

As mudanças em α e β são geralmente exprimidas em termos de α_C e β_{C-C}:

$$\alpha_X = \alpha_C + h_X\beta_{C-C}$$

$$\beta_{C-X} = k_{C-X}\ \beta_{C-C}$$

Se α_C é o zero de energia, e se $\left|\beta_{C-C}\right| = 1$ teremos simplesmente

$$\alpha_X = -h_X$$

$$\beta_{C-X} = -k_{C-X}$$

Os valores de α_X devem estar relacionados com a eletronegatividade: como $\alpha_C=0$, α_X deve ser negativo se o átomo X é mais eletronegativo que o carbono, e positivo em caso contrário.

Os valores de β_{C-C} podem ser escolhidos proporcionais ao recobrimento entre os átomos C e X; por exemplo:

$$\beta_{C-X} = \frac{S_{C-X}}{S_{C-C}} \beta_{C-C}$$

8.1.1 - Parâmetros para o Oxigênio

Devem ser considerados separadamente os casos em que o oxigênio aparece ligado a um e a dois outros átomos:

(1) no caso de um grupo carbonila (Fig. 11.16a) os orbitais híbridos

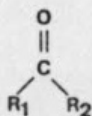
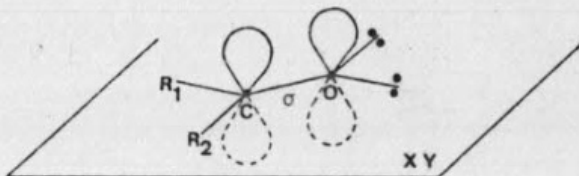



Fig. 11.16 - *O grupo carbonila.*

sp^2 do oxigênio formam, no plano XY, uma ligação σ com o carbono e dois pares solitários; sobra então um elétron no orbital p_z (Fig. 11.16b).

(2) Entretanto, se o oxigênio está ligado a dois outros átomos, como no fenol e no furano (Fig. 11.17a), os híbridos do oxigênio formam duas ligações σ entre O e C, e um par solitário, sobrando então dois elétrons no orbital p_z (Fig.11.17b).

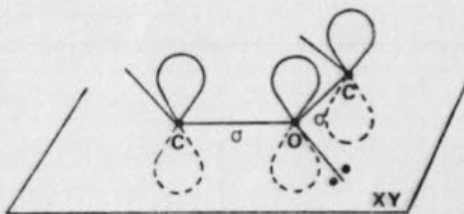



Fig. 11.17 - *Moléculas em que o oxigênio forma duas ligações σ*

Como α é a energia efetiva de *um* elétron ligado que ocupa um orbital p_z, é evidente que $\alpha_{\ddot{O}}$ para dois elétrons num orbital p_z deve ser maior em valor absoluto (em valor relativo, mais negativo) que $\alpha_{\dot{O}}$. Streitweiser escolhe:

$$\alpha_{\ddot{O}} = 2\alpha_{\dot{O}} \qquad \text{e} \qquad \alpha_{\dot{O}} = -1{,}0$$

Quanto a β, este é proporcional ao recobrimento, o qual por sua vez é proporcional à distância interatômica: a distância C=O é bem menor que se C e O estão ligados por uma ligação simples, de modo que $\beta_{C-\dot{O}}$ é mais negativo (maior em valor absoluto) que $\beta_{C-\ddot{O}}$. Pullmann [11] escolhe $\beta_{C-\dot{O}} = 2\beta_{C-\ddot{O}}$. Streitweiser porém, não faz tanta diferença entre eles:

$$\beta_{C-\dot{O}} = -1{,}0 \qquad \text{e} \qquad \beta_{C-\ddot{O}} = -0{,}8$$

8.1.2 - Parâmetros para o Nitrogênio

O nitrogênio pode estar ligado a um, dois ou três outros átomos; exemplos dos três casos são o cianeto, a piridina e o pirrol. Para os dois últimos a análise é análoga à da Sec. 8.1.1: na piridina o nitrogênio contribui com um elétron π enquanto que no pirrol contribui com dois (Fig. 11.18 a e 11.18b) respectivamente). No cianeto, o nitrogênio têm apenas dois pares de elétrons em volta; de acordo com a regras de Gillespie-Nyholm, estes de-

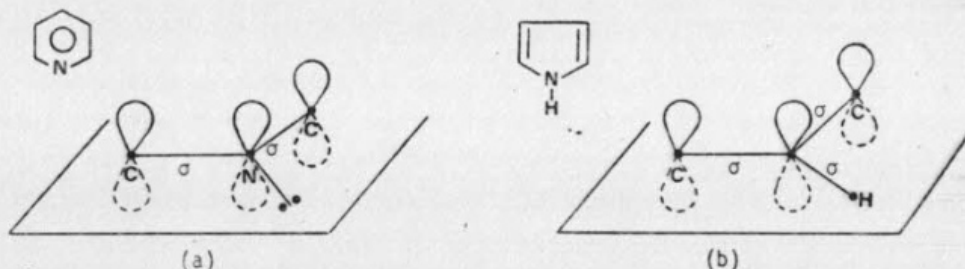



Fig. 11.18 - *Moléculas em que um N forma parte do ciclo.*

vem ocupar orbitais diametralmente opostos: são híbridos sp formados por combinação dos orbitais atômicos 2s e $2p_y$; os orbitais $2p_x$ e $2p_z$ contêm um elétron cada (Fig. 11.19). O $\alpha_N^{\cdot}$ deveria ser aproximadamente igual ao $\alpha_N^{\cdot}$ da pi-

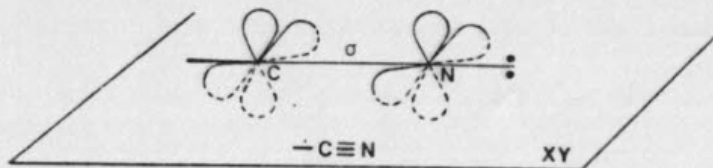



Fig. 11.19 - *O grupo cianeto.*

ridina. O $\beta_{C-\dot{N}}$ porém, corresponde a uma distância interatômica menor e deve portanto ser mais negativo que o $\beta_{C-\dot{N}}$ da piridina. Escolhemos:

$$\alpha_N^{\cdot}(\text{piridina}) = -0{,}5; \quad \alpha_N^{\cdot}(\text{cianeto}) = -0{,}5; \quad \alpha_N^{\cdot\cdot}(\text{pirrol}) = -1{,}5$$

e

$\beta_{C-\dot{N}}$(piridina) = -1,0; $\beta_{C-\dot{N}}$(cianeto) = -1,2; $\beta_{C-\ddot{N}}$(pirrol) = -0,8

8.1.3 - Parâmetros para Grupos Hiperconjugados

Os grupos $-CH_2$, $-CH_3$, $-C_2H_5$, não contém propriamente elétrons π pois a hibridização do carbono é sp^3. Porém, existe evidência experimental de que estes grupos participam da conjugação da molécula, contribuindo ao sistema π. O fenômeno é chamado de *hiperconjugação* [12]. Considera-se que duas ou três ligações simples entre um átomo de carbono e dois ou três hidrogênios (ou outros átomos), são equivalentes à ligações "quase duplas" ou "quase triplas" se houver oportunidade de conjugação com outras ligações π na molécula. Os grupos $-CH_2$, $-CH_3$,... são representados como $-C = (H_2)$, $-C \equiv (H_3)$ ... onde (H_2) e (H_3) são *pseudoátomos* capazes de formar duplas e triplas ligações com o carbono. A justificativa teórica pode ser encontrada na teoria de grupos: consideremos os três hidrogênios do grupo metila no tolueno (Fig. 11.20). Seus núcleos definem um plano perpendicular ao plano do ciclo. É

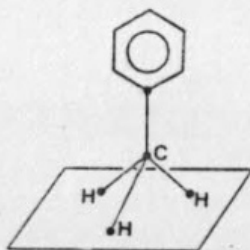



Fig. 11.20 - *A molécula de tolueno.*

possível combinar os orbitais atômicos $1s_a$, $1s_b$ e $1s_c$ formando três orbitais de grupo:

$$\psi_\sigma = \frac{1}{\sqrt{3}} (s_a + s_b + s_c)$$

$$\psi_{\pi_1} = \frac{1}{\sqrt{6}} (2(s_a) - s_b - s_c)$$

$$\psi_{\pi_2} = \frac{1}{\sqrt{2}} (s_b - s_c)$$

O primeiro é simétrico em relação à ligação C-C e somente pode interagir com elétrons σ da molécula. Ambos, ψ_{π_1} e ψ_{π_2} possuem planos nodais contendo o eixo C-C e podem formar ligações π (Fig. 11.21). Uma análise semelhante pode ser feita para $C = (H_2)$: o pseudoátomo (H_2) têm um orbital σ e um orbi

tal π.

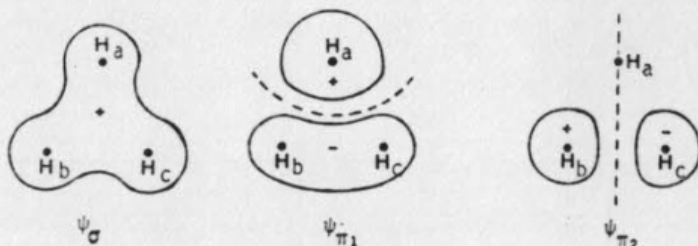



Fig. 11.21 - *Orbitais de grupo dos H do metilo.*

Considerando então (H₃) como um pseudoátomo de valência três, o carbono a ele ligado deverá ter hibridização sp, e as ligações $-C \equiv (H_3)$ serão análogas às do grupo $-C \equiv N$ estudado acima.

Os grupos $-CH_2$ e $-CH_3$ são doadores de elétrons (efeito indutivo positivo): consequentemente, a eletronegatividade dos pseudoátomos (H_2), (H_3) deve ser *menor* que a do carbono e as integrais coulômbicas $\alpha_{(H_2)}$ e $\alpha_{(H_3)}$ devem ser positivas. Lofthus [13] recomenda o valor

$$\alpha_{(H_2)} = \alpha_{(H_3)} = +0,5$$

Escolhendo o valor de β proporcional à integral de recobrimento, calculada entre orbitais de grupo e os orbitais atômicos do carbono, obtém-se [13]:

$$\beta_{C-(H_2)} = \beta_{C-(H_3)} = -1,9$$

8.1.4 - Tabela de Parâmetros

Um conjunto conveniente de parâmetros é dado na Tabela 11.1 juntamente com a referência pertinente. Para o fósforo e o enxôfre é necessário considerar os elétrons *d;* para maiores detalhes ver [3]. Na tabela temos ainda indicado o número de elétrons π de cada átomo, por meio de um ou dois pontos: assim, $\ddot{B}r$ contribui com dois elétrons; o pseudoátomo (H_2) contribui com um elétron.

8.2 - Cálculo de ED_π

O tratamento de moléculas com heteroátomos é inteiramente análogo ao de hidrocarbonetos, exceto no cálculo de energia π de deslocalização.

Por definição, a energia de deslocalização é a diferença entre a energia π total e a energia de uma molécula de referência na qual as ligações es-

TABELA 11.1

Parâmetros para heteroátomos

Elemento e características da ligação.	α	β	Referência
Boro	$\alpha_{\dot{B}} = -1{,}0$	$\beta_{C-\dot{B}} = -0{,}7$	Streitweiser [5]
Carbono			
ligação aromática $R_{C-C} \simeq 1{,}40Å$	$\alpha_C = 0$	$\beta_{C-C} = -1{,}0$	por convenção
ligação simples $R_{C-C} \simeq 1{,}54Å$	$\alpha_C = 0$	$\beta_{C-C} = -0{,}9$	Streitweiser
ligação dupla $R_{C-C} \simeq 1{,}34Å$	$\alpha_C = 0$	$\beta_{C-C} = -1{,}1$	Streitweiser
Nitrogênio			
(piridina)	$\alpha_{\dot{N}} = -0{,}5$	$\beta_{C-\dot{N}} = -1{,}0$	Streitweiser
(cianeto)	$\alpha_{\dot{N}} = -0{,}5$	$\beta_{C-\dot{N}} = -1{,}2$	nossa estimativa
(pirrol)	$\alpha_{\ddot{N}} = -1{,}5$	$\beta_{C-\ddot{N}} = -0{,}8$	Streitweiser
Oxigênio			
(carbonila)	$\alpha_{\dot{O}} = -1{,}0$	$\beta_{C-\dot{O}} = -1{,}0$	Streitweiser
(furano)	$\alpha_{\ddot{O}} = -2{,}0$	$\beta_{C-\ddot{O}} = -0{,}8$	Streitweiser
Fluor	$\alpha_{\ddot{F}} = -3{,}0$	$\beta_{C-\ddot{F}} = -0{,}7$	Streitweiser
Cloro	$\alpha_{\ddot{Cl}} = -2{,}0$	$\beta_{C-\ddot{Cl}} = -0{,}4$	Streitweiser
Bromo	$\alpha_{\ddot{Br}} = -1{,}5$	$\beta_{C-\ddot{Br}} = -0{,}3$	Streitweiser
Enxôfre	$\alpha_{\dot{S}} = 0$	$\beta_{C-\dot{S}} = -1{,}2$	Pullman [11]
	$\alpha_{\ddot{S}} = 0$	$\beta_{C-\ddot{S}} = -0{,}6$	Pullman
Fósforo	$\alpha_{\dot{P}} = +0{,}2$	$\beta_{\dot{P}-\dot{O}} = -0{,}7$	Pullman
	$\alpha_{\dot{P}} = +0{,}6$	$\beta_{\dot{P}-\dot{O}} = -0{,}6$	Fukui [14]
Grupos hiperconjugados.			
(H_2)	$\alpha_{\dot{(H_2)}} = +0{,}5$	$\beta_{C-\dot{(H_2)}} = -1{,}9$	Lofthus [13]
(H_3)	$\alpha_{\dot{(H_3)}} = +0{,}5$	$\beta_{C-\dot{(H_3)}} = -1{,}9$	Lofthus

tariam localizadas. No caso de um hidrocarboneto, a energia π da molécula de referência é simplesmente igual ao produto do número de duplas ligações

localizadas e a energia π do etileno. Entretanto, para a estrutura de referência de uma heteromolécula, é necessário considerar:

(1) o número de ligações C=C localizadas:

$$E_\pi(C=C) = -2$$

(2) o número de pares solitários de elétrons que participam da nuvem π:

$$E_\pi(\text{par solitário sobre X}) = 2\alpha_X$$

(3) as ligações C=X localizadas, e cuja energia π é calculada a partir de uma molécula hipotética $H_2C = X$. O determinante secular para esta molécula é:

$$\begin{vmatrix} -\varepsilon & \beta_{C-X} \\ \beta_{C-X} & \alpha_X-\varepsilon \end{vmatrix} = 0$$

e as raízes são:

$$\varepsilon = \frac{\alpha_X}{2} \pm \sqrt{\frac{\alpha_X^2}{4} + \beta_{C-X}^2}$$

sendo que a energia mais baixa corresponde à raiz negativa. A energia π para dois elétrons numa ligação C=X é então:

$$E_\pi(C=X) = \alpha_X - 2\sqrt{\frac{\alpha_X^2}{4} + \beta_{C-X}^2}$$

Finalmente, a energia π da molécula de referência é:

$$E_\pi^{ref} = (\text{número de C=C}) \cdot E_\pi(C=C) + \sum_i E_\pi(C=X_i) + 2\sum_j \alpha_{X_j}$$

(sobre os átomos que têm pares solitários).

$$ED^\pi = E_\pi^{ref} - E_\pi$$

9 - *UTILIDADE DOS CÁLCULOS PELO MÉTODO DE HÜCKEL*

O método de Hückel é baseado numa série de aproximações cuja validade é duvidosa não só do ponto de vista matemático como também do ponto de vista físico; o efeito destas aproximações sobre as energias e os orbitais molecu-

lares é imprevisível, de modo que o significado dos resultados é difícil de avaliar! Como justificar então que se utilize este método?

Na atualidade, o método de Hückel é usado apenas como ponto de partida para um estudo melhor, seja teórico seja experimental, ou como exercício na sala de aula; existem programas, facilmente adquiridos do Quantum Chemistry Program Exchange (QCPE) [15], que permitem usar métodos mais refinados sem maior esforço: em particular, os métodos semi-empíricos nos quais se consideram todos os elétrons de valência, σ e π (CNDO, MINDO, EHT, PCILO), são aplicáveis a qualquer tipo de molécula com algumas restrições para moléculas com orbitais *d*.

Os resultados obtidos pelo método de Hückel simples para moléculas conjugadas são porém, supreendentemente bons, na medida em que são usados, não para calcular *uma* propriedade de *uma* molécula, mas para correlacionar propriedades de uma série de moléculas parecidas. Neste sentido, o poder de previsão do método de Hückel tem sido amplamente demonstrado.

É importante frisar que o método de Hückel é aplicável somente a moléculas com elétrons π com possibilidade de conjugação, e que só fornece informação (qualitativa) sobre as propriedades da nuvem π, *desconhecendo* todas as partes da molécula que não participam dela. Em particular, não diferencia a geometria da molécula, preocupando-se apenas em levar em consideração quais os átomos (com orbitais π) ligados entre si. Assim, por exemplo, o resultado é o mesmo para trans ou cis-butadieno. As moléculas não planares podem também, em princípio, ser tratadas pelo método de Hückel introduzindo parâmetros β de interação modificados correspondentes a ligações como a da Fig. 11.22.

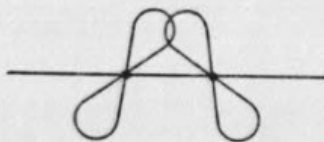



Fig. 11.22 - *Recobrimento parcial de orbitais* π.

Alguns exemplos, dentre os mais marcantes, de relação entre índices calculados pelo método de Hückel e propriedades físicas mensuráveis serão descritos a continuação. Para maiores detalhes ver Referências [5] e [4].

9.1 - *Correlação entre* ED_π *e ER empírica*

Representando as energias de ressonância empíricas, determinadas a partir de calores de formação por Wheland [16], versus as ED_π obtidas pelo méto

do de Hückel simples para uma série de hidrocarbonetos aromáticos, obtemos uma reta quase perfeita (Fig. 11.23); a correlação neste caso é excelente, e o valor de β_{C-C} corresponde a:

$$\beta = -16 \text{ kcal/mol}$$

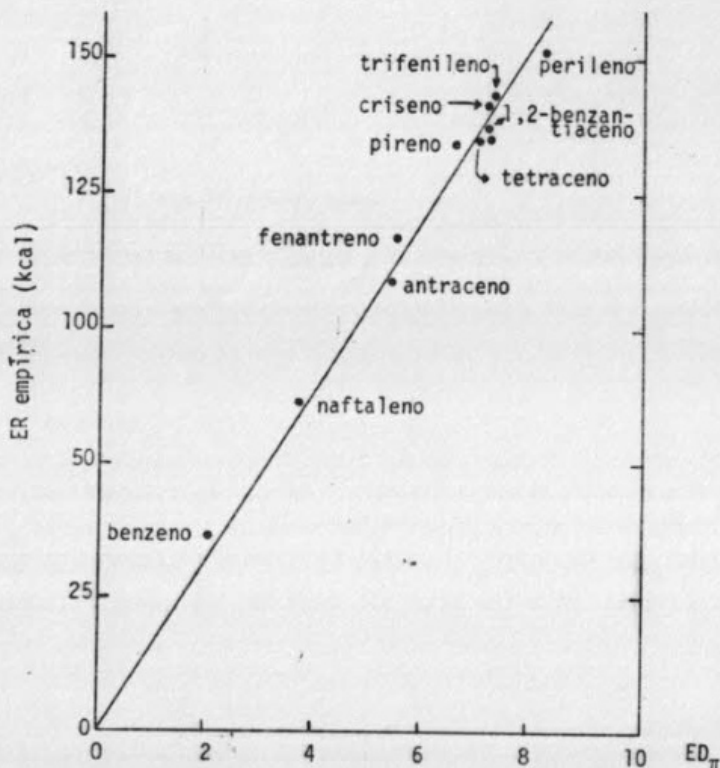



Fig. 11.23 - *Correlação entre energias de ressonância empíricas e calculadas.*

9.2 - *Energia ε_{HOMO} e Potencial de Ionização*

Uma correlação muito boa é obtida entre a energia do último orbital molecular ocupado e o potencial de ionização de uma série de hidrocarbonetos alternados [17] (Fig. 11.24).

O valor de β estimado igualando ambos é

$$\beta = -92 \text{ kcal/mol}$$

muito maior que o valor β = -16 kcal obtido na secção anterior. A implicação é clara de que, embora é possível usar um mesmo valor de β para uma sé-

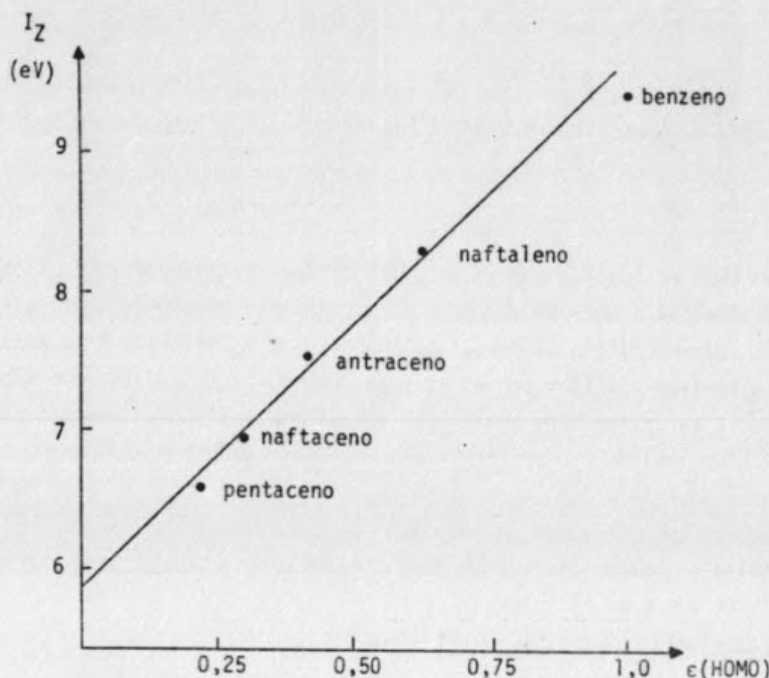



Fig. 11.24 - *Correlação entre potencial de ionização e energia do HOMO.*

rie de moléculas parecidas, este valor *não é transferível* de uma proprieda-de a outra.

9.3 - *Espectro Eletrônico e Energias Orbitais*

Na Sec. 8 definimos a diferença de energia

$$\Delta E = E(LEMO) - E(HOMO)$$

como correspondente à energia absorvida na transição entre o nível fundamental eletrônico π e o primeiro estado excitado. Esta transição $\pi \rightarrow \pi^*$ aparece no espectro eletrônico de hidrocarbonetos aromáticos (acompanhada por transições vibracionais e rotacionais) na forma de uma banda intensa conhecida como *banda p* na região do ultravioleta ou do visível, e é característica da magnitude da deslocalização dos elétrons π na molécula. A relação entre ΔE e a frequência da banda p para uma série de hidrocarbonetos é linear (Fig. 11.25, [18]) e, mais uma vez, a correlação é notavelmente boa.

9.4 - *Relação entre Comprimento e Ordem de Ligação*

Existe uma relação entre a força que liga dois núcleos e a densidade de elétrons na região entre os núcleos. Como, por sua vez, o comprimento de

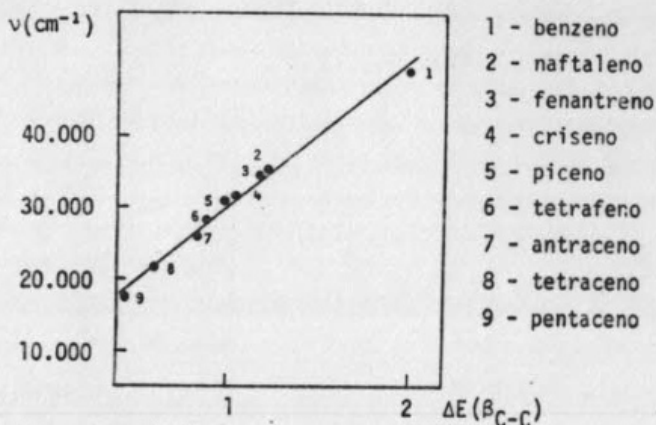



Fig. 11.25 - *Correlação entre espectro eletrônico e energias orbitais.*

ligação é inversamente proporcional à força da ligação, deve ser possível obter uma relação

$$p_{\mu\nu} = P(R_{AB})$$

entre a ordem de ligação $p_{\mu\nu}$ entre os orbitais μ e ν dos átomos A e B e a distância R_{AB} que os separa. As ordens de ligação obtidas pelo método de Hückel não dão uma relação linear muito boa com R_{AB} (Fig. 11.26, [19]). A expressão obtida por Dewar e Schmeising [20] dá o melhor resultado se as or-

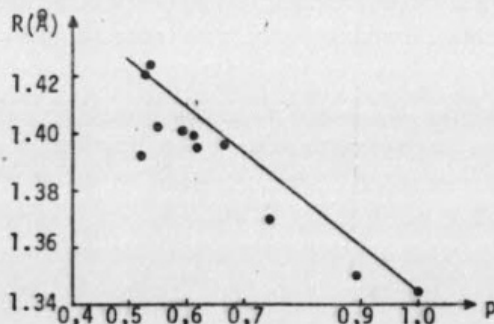



Fig. 11.26 - *Correlação entre comprimento e ordem de ligação.*

dens de ligação são calculadas pelo método MINDO.

9.5 - *Cargas Eletrônicas π e Momento Dipolar*

O momento dipolar de um sistema de N cargas pontuais distribuidas no espaço é um vetor $\vec{\mu}$ definido pelas suas componentes:

$$\mu_x = \sum_i^N q_i x_i; \qquad \mu_y = \sum_i^N q_i y_i; \qquad \mu_z = \sum_i^N q_i z_i.$$

Para uma molécula, a carga eletrônica não está localizada de modo que as componentes do momento dipolar devem ser definidas utilizando a função de onda:

$$\mu_x = e\int \Psi^*\left(\sum_A Z_A x_A - \sum_i x_i \right)\Psi \, d\tau$$

onde $(Z_A e)$ é a carga nuclear do átomo A, x_A é a coordenada x do núcleo A, x_i é a coordenada x do elétron i, Ψ é a função de onda *total* molecular, e a integração é sobre todas as coordenadas nucleares e eletrônicas. A contribuição dos elétrons σ ao momento dipolar de uma molécula conjugada é geralmente pequena devido à simetria das densidades eletrônicas σ; o momento dipolar $\vec{\mu}_\pi$ pode ser calculado a partir das cargas π, q_μ, obtidas pelo método de Hückel (eq. 11.24). A *carga líquida* sobre cada centro é igual à carga nuclear que não foi compensada pelos elétrons σ, menos a carga π; para um átomo A que participa com um orbital π ocupado por um elétron, a carga nuclear efetiva é +1 e a carga líquida é $(1-q_A)$; para um átomo B que participa com dois elétrons para a núvem π, a carga líquida é $(2-q_B)$. Finalmente, a componente x do momento dipolar μ_π é:

$$(\vec{\mu}_\pi)_x = e\sum_A (1-q_A)x_A$$

correspondente a uma distribuição de cargas pontuais

$$e(1-q_A)$$

no espaço. As componentes $(\vec{\mu}_\pi)_y$ e $(\vec{\mu}_\pi)_z$ são análogas.

Os momentos dipolares calculados por este método têm, pelo menos para as moléculas para as quais $\vec{\mu}_\pi$ está na mesma direção que $\vec{\mu}$, o sinal certo; os valores são geralmente elevados demais. Esta propriedade é reconhecidamente muito bem calculada pelo método CNDO/2.

9.6 - *Índices Teóricos e Reatividade*

Um grande número de relações entre índices teóricos e reatividade tem sido achados [4,5,11] para séries de moléculas parecidas participando de uma mesma reação química. Três dentre os índices mais frequentemente usados são: a carga eletrônica π, a superdeslocalizabilidade, a energia de localização; estes serão discuitidos brevemente à continuação.

A relação entre carga π e reatividade é a mais simples: neste modelo estático, prevê-se que haverão ataques eletrofílicos nos átomos com maior carga π e ataques nucleofílicos nos de menor carga π; baseia-se na idéia da atração coulombica entre o reagente atacante e a carga π do anel aromático. Vimos porém que, no butadieno $q_\mu=1$ para todos os carbonos: assim, a reatividade deveria ser a mesma para os quatro carbonos, o qual está em contradição com a experiência. Em geral, os resultados da correlação entre q_μ e a reatividade seguem a direção correta.

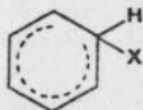
O conceito de *superdeslocalizabilidade* foi introduzido por Fukui e colaboradores [21] e definido como

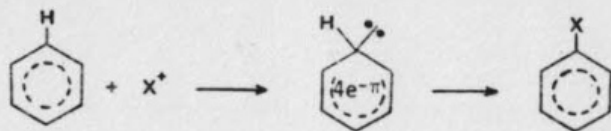
$$S_\mu^{(E)} = 2 \sum_{i=1}^{ocup} \frac{(c_\mu^{(i)})^2}{\varepsilon_i}$$

para ataques eletrofílicos, e

$$S_\mu^{(N)} = 2 \sum_{i=1}^{ocup+1} \frac{(c_\mu^{(i)})^2}{\varepsilon_i}$$

para ataques nucleofílicos. Neste modelo estático se incorporam os dois fatores, carga π em cada átomo e energia orbital; para um ataque eletrofílico, a posição mais conveniente deveria ser aquela com maior carga π no último orbital molecular ocupado, enquanto que para um ataque nucleofílico interessa que haja um orbital molecular vazio com alta probabilidade num certo átomo. A *teoria de elétrons de fronteira* de Fukui enfatiza assim a importância dos orbitais HOMO e LEMO. Os resultados obtidos, porém, não são muito mais satisfatórios do que os obtidos a partir das cargas π.

A *energia de localização* $L_\pi^{'}$ foi proposta como índice de reatividade por Wheland [22]: é definida como a energia necessária para perturbar a estrutura eletrônica de uma molécula conjugada de tal maneira que uma certa quantidade de carga se localize sobre um certo átomo e deixe de participar da conjugação: é a diferença de energia entre o estado ativado da molécula e o estado fundamental. A energia livre de ativação $\Delta F^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$ é suposta ser igual a $\Delta H^{\ddagger} = L_\pi$ em reações em que o provável estado ativado têm aproximadamente a mesma estrutura que o estado fundamental, como é o caso por exemplo no modelo de Wheland de intermediários de reação:

para reações de substituição. Consideremos, por exemplo, um ataque eletrofí

lico sobre o benzeno: no modelo de Wheland, a primeira etapa da reação pode ser representada por:

onde no estado ativado a energia π é a de uma estrutura de cinco carbonos com quatro elétrons π, ou seja, o cátion pentadienilo. As energias orbitais π são:

$$E_1^{\ddagger} = -1{,}732, \quad E_2^{\ddagger} = -1{,}0, \quad E_3^{\ddagger} = 0{,}0, \quad E_4^{\ddagger} = 1{,}0, \quad E_5^{\ddagger} = 1{,}732$$

de modo que a energia π dos quatro elétrons do cátion pentadienilo é $E_\pi^{\ddagger}$ (estado ativado):

$$E_\pi^{\ddagger} = -5{,}464$$

e a energia de localização L_π^{+} para ataque eletrofílico é:

$$L_\pi^{+} = E_\pi^{\ddagger} - E_\pi(\text{benzeno}) = -5{,}464 - (-8{,}0)$$

$$= 2{,}536$$

em unidades de $|\beta_{C-C}|$.

Os resultados obtidos por este método, assim como também com o *número de reatividade* N_r utilizado por Dewar [23] são um pouco melhores que os anteriores.

10 - POSSÍVEIS MELHORAMENTOS DO MÉTODO DE HÜCKEL

Várias linhas de fácil melhoramento são imediatamente aparentes. A mais evidente, talvez, é a introdução do recobrimento $S_{\mu\nu}$ quando os átomos são vizinhos; com efeito, para dois orbitais p_z vizinhos, na molécula de benzeno por exemplo, $S_{\mu\nu} \approx 0{,}25$ o qual não é, sob nenhum ponto de vista, desprezível. Tem sido demonstrado porém, que a introdução do valor 0,25 para as integrais de recobrimento não altera substancialmente os resultados; em particular, para hidrocarbonetos, todos os coeficientes são multiplicados pelo mesmo fator, de modo que a relação entre eles permanece igual (Exercício 11); as alterações nas energias orbitais são assim mesmo inconsequentes [24].

A integral de ressonância β deve depender da distância de ligação; a

introdução de β's diferentes para ligações diferentes é tão simples quanto à introdução de um heteroátomo; o problema se reduz a decidir qual o valor de β a ser usado; várias relações tem sido tentadas [24].

A mais importante modificação do método de Hückel é a chamada *técnica ω* de Wheland e Mann [25]. Baseia-se na ocorrência da seguinte discrepância na aplicação do método de Hückel à hidrocarbonetos não alternados: parte-se da suposição de que α é o mesmo para todos os carbonos; porém obtém-se cargas π diferentes para eles (Fig. 11.27); o mesmo acontece com as moléculas

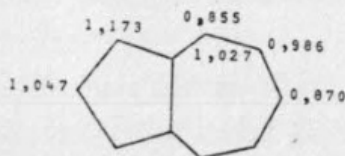



Fig. 11.27 - *Cargas π na molécula de azuleno.*

com heteroátomos. Para remediar esta falha, Wheland e Mann propuseram a utilização de um método *interativo*:

1) fazer um primeiro cálculo utilizando os valores α e β comuns; para o carbono:

$$\alpha^{(0)} = 0 \qquad \text{e} \qquad \beta^{(0)} = -1$$

onde o superíndice (o) indica a *aproximação de ordem zero*.

2) Com as cargas $q_\mu^{(0)}$ obtidas, definir um novo valor do parâmetro α:

$$\alpha^{(1)} = \alpha^{(0)} + (1 - q^{(0)})\omega\, \beta^{(0)}$$

e utilizá-lo num novo cálculo de Hückel, do qual se obtém novos valores das cargas, $q_\mu^{(1)}$

3) repetir o cálculo com as novas cargas e o parâmetro

$$\alpha^{(2)} = \alpha^{(0)} + (1-q^{(1)})\omega\, \beta^{(0)}$$

e assim sucessivamente até atingir *auto consistência*, isto é, até que os valores $\alpha^{(n+1)}$ calculados com as cargas da n-ésima iteração sejam iguais aos $\alpha^{(n)}$ dentro de uma certa margem de êrro aceitável.

Neste método, o parâmetro ω é obtido por comparação dos resultados com os dados empíricos; o valor de ω sugerido por Streitweiser é ω = 1,4. O número de iterações necessárias, *em vista das aproximações inerentes ao método*, é pequeno (exercício 13).

A técnica ω é muito superior ao método de Hückel simples.

REFERÊNCIAS

1 - E. Hückel, Z. Physik 70, 204 (1931); *ibid*, 72, 310 (1931); *ibid*. 76,628 (1932).

2 - R. Pariser e R.G. Parr, J.Chem. Phys. 21. 466, 767 (1953).
R.G. Parr, *Quantum Theory of Molecular Eletronic Structure* (Benjamin, New York, 1963).
Ver ainda referência [3].

3 - L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* (W.A. Benjamin, New York, 1966).

4 - L.B. Kier, *Molecular Orbital Theory in Drug Research* (Academic Press, New York, 1971).

5 - A. Streitweiser Jr., *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists* (J. Wiley and Sons, New York, 1961).

6 - H.C. Longuet-Higgins, Proc. Chem. Soc. 157 (1957).

7 - Ver Ref. [3].

8 - J.N. Murrell, S.F.A. Kettle and J.M. Tedder, *Valence Theory* (J.Wiley and Sons, London 1965).

9 - F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (Wiley-Interscience, New York, 1971).

10 - J.H. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem* (Oxford University Press, New York, 1965).

11 - B. Pullman e A. Pullman, *Quantum Biochemistry* (Wiley-Interscience, New York, 1963).

12 - R.S. Mulliken, C.A. Rieke e W.G. Brown, J. Am. Chem. Soc., 63. 41 (1941).

13 - A. Lofthus, J. Chem Soc. 79, 24 (1956).

14 - K. Fukui, K. Morokuma e C. Nagata, Bull. Chem. Soc. Japan 33,1214 (1960).

15 - Quantum Chemistry Program Exchange, QCPE, Indiana University, Bloomington, Indiana, USA..

16 - G.W. Wheland, *Resonance in Organic Chemistry* (J. Wiley and Sons, New York, 1955).

17 - Ver Ref. [3], pág. 155.

18 - Ver Ref. [4], pág. 82.

19 - Ver Ref. [5], pág. 168.

20 - M.J.S. Dewar e H.N. Schmeising, Tetrahedron 11, 96 (1960).

21 - F. Fukui, T. Yonezawa e C. Nagata, J. Chem. Phys. 27, 1247 (1957).

22 - G.W. Wheland, J. Am. Chem. Soc. 64, 900 (1942).

23 - M.J.S. Dewar, J. Am. Chem. Soc. 74, 3357 (1952).

24 - Para uma discussão detalhada ver Ref. [5].

25 - G.W. Wheland e D.E. Mann, J. Chem. Phys. 17, 264 (1949).

EXERCÍCIOS

1 - Analise porque as integrais de Coulomb e de ressonância são negativas.

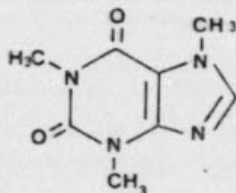
2 - Calcule as energias orbitais e os coeficientes dos orbitais moleculares para:
   a) o radical alilo
   b) o cátion alilo
   c) o ânion alilo.

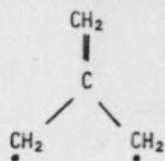
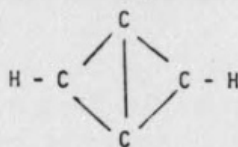
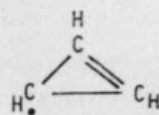
3 - Continuando o exercício anterior, calcule a energia de deslocalização, as ordens de ligação e as cargas π nos três casos.

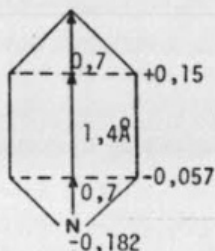
4 - Calcule a energia de ressonância do butadieno pelo método dos calores de formação. Procure os dados necessários.

5 - Verifique que o hidrocarboneto alternado ciclobutadieno possue as propriedades relacionadas na Sec. 5.

6 - Aplique o método geométrico de Longuet-Higgins para determinar os autovalores e as autofunções do ânion $C_5H_5^-$.

7 - Monte o determinante secular para a molécula de cafeína:

e indique a fórmula que lhe permitiria calcular a energia de deslocalização desta molécula.

8 - Repita os exercícios 2 e 3 para os seguintes hidrocarbonetos:

9 - Calcule o momento dipolar da molécula de piridina, dada a geometria e as cargas líquidas sobre os átomos [4]:

$$Q = 1 - q = 0{,}039$$

10- Considere o modêlo de Wheland para substituição de um hidrogênio da molécula de benzeno por:

a) um grupamento nucleofílico

b) um radical

Calcule a energia de localização em cada caso.

11 - Considere a molécula de butadieno. Ache as energias e os coeficientes dos orbitais moleculares considerando $S_{\mu\nu} = 0{,}25$ para todos os carbonos vizinhos. Compare os resultados com os da Sec. 4.

12 - Aplique (à mão) a técnica ω, com $\omega = 1{,}4$ ao cátion alilo e determine as cargas π para cada iteração.

CAPÍTULO XII - TEMAS DE ATUALIDADE EM QUÍMICA QUÂNTICA MOLECULAR

1 - MODELOS TEÓRICOS EM QUÍMICA: *Ab-Initio versus Semi-Empíricos*

O objetivo primordial da química é explicar a forma em que os átomos se combinam para formar moléculas, predizer as reações que podem ocorrer entre átomos e moléculas, e as velocidades destas reações. Para atingí-lo utilizando a química quântica, deve-se, em primeiro lugar, estabelecer claramente as especificações para um modelo teórico químico [1].

Qualquer método bem definido de calcular uma função de onda eletrônica aproximada, dados somente o número de elétrons, as cargas nucleares e a geometria do sistema, pode ser considerado como um *modelo químico*. Se o método é geral, aplicável a qualquer sistema formado por elétrons e núcleos, o modelo é *completo*. A função de onda que se obtém pode ser utilizada para calcular energias, superfícies de potencial e outras propriedades de interesse, de modo que, do modelo, é possível prever toda a química do sistema. Os resultados teóricos podem então ser comparados com os resultados experimentais, avaliando-se sua qualidade.

Para que um modelo mecânico-quântico possa ser útil em química ele deve reunir uma série de condições, as mais importantes das quais são as seguintes:

(i) O modelo deve ser suficientemente *simples* para ser aplicável a uma grande variedade de sistemas moleculares.

(ii) O modelo deve estar *bem definido* para evitar, ou pelo menos minimizar a escolha subjetiva de parâmetros e aproximações.

(iii) O modelo deve ser facilmente *interpretável* em têrmos de propriedades físicas e químicas que possam ser determinadas experimentalmente.

(iv) Pople [1] insiste ainda na condição, por ele chamada de *consistência no tamanho*, de que haja uma relação mais ou menos linear entre os êrros realizados devidos às aproximações do método e o tamanho do sistema: por exemplo, os êrros no cálculo da energia de um hidrocarboneto com oito átomos de carbono devem ser aproximadamente o dobro dos êrros no cálculo da energia de um hidrocarboneto com quatro átomos de carbono, para que o modelo seja capaz de reproduzir as propriedades de aditividade que são características dos sistemas químicos.

Finalmente, duas condições de ordem prática [2]:

(v) Os resultados devem ser suficientemente precisos (precisão na

energia: 1 kcal/mol; no comprimento de ligação: 0,02 Å; nos ângulos: 2 graus).

(vi) Os cálculos não devem ser, *em geral*, mais caros que os experimentos para uma mesma precisão. O fator custo é muito importante porque o tempo de computador é escasso e caro, embora o problema tenda a melhorar cada vez mais com o aparecimento das novas gerações de computadores.

Duas tendências têm-se desenvolvido em química quântica: a tendência *ab-initio*, que procura ficar o mais perto possível da teoria exata fazendo apenas aproximações rigorosas nas equações da teoria, e a tendência *semi-empírica*, que deixa parcialmente de lado a teoria exata introduzindo parâmetros empíricos para que os resultados estejam de acordo com os valores experimentais.

Como já foi discutido no Cap. X, os êrros nos cálculos ab-initio para moléculas de tamanho moderado são ainda muito grandes em têrmos químicos. As justificativas porém, para continuar nesta linha são multiplas,entre outras:

(i) O sucesso obtido por métodos ab-initio para pequenos sistemas.

(ii) O fato de que, como o que interessa em química são, principalmente, os valores *relativos* das energias, muitos êrros se cancelam e o resultado pode ser satisfatório.

Com relação à primeira, (i), é interessante notar os imensos progressos realizados na última década, os quais sugerem uma atitude otimista para o futuro dos cálculos ab-initio; além do incremento no tamanho dos sistemas que podem ser tratados, devido principalmente ao desenvolvimento extraordinário dos computadores, vários problemas que pareciam insolúveis, ou, pelo menos gigantescos, dez anos atrás, são atualmente enfrentados satisfatoriamente. Assim, o problema das integrais de três e quatro centros tem sido eliminado; o da correlação eletrônica persiste mas sabe-se como tratá-lo (método de interação de configurações, diagramas de Kelly,etc...); os estados excitados e os sistemas instáveis, que são talvez os mais interessantes em química já são tratados para sistemas pequenos com grande precisão pelo método de interação de configurações: por exemplo, Schaefer [3] tem calculado a superfície de energia potencial para a reação

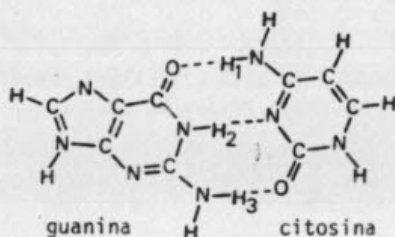
$$H + F_2 \rightarrow HF + F$$

obtendo a energia de ativação com precisão de 0,03 kcal/mol (ver secção 4 deste capítulo) e a geometria do complexo ativado com precisão de 0,005 Å!

Com relação à segunda justificativa, (ii), podemos citar três efeitos

que em geral são desprezados (ou aproximados) em cálculos moleculares, introduzindo êrros *absolutos* muito grandes: a correlação eletrônica, os efeitos relativistas e a "energia do ponto zero" no movimento vibracional nuclear. Porém, é provável que estes êrros sejam aproximadamente proporcionais ao número de partículas, de modo que eles não têm sérias consequências em estudos *relativos* (reações químicas, forças intermoleculares, séries de moléculas parecidas).

Um dos maiores sistemas tratados até agora por métodos ab-initio é o par de bases guanina-citosina (G-C) que desempenha papel fundamental no código genético:

guanina citosina

Três ligações hidrogênio conectam as duas bases, e pensa-se que o movimento dos três átomos de hidrogênio H_1, H_2 e H_3 têm uma importância biológica fundamental. Clementi, Mehl e von Niessen têm efetuado cálculos SCF [4] sobre o par G-C para 27 geometrias diferentes, utilizando uma base de orbitais atômicos com 1s, 2s, 2p para C, O e N e 1s para H sendo que estes foram expandidos em têrmos de funções gaussianas. O empreendimento gigantesco que constitui o cálculo de um sistema como o par G-C, com 136 elétrons, foi em parte factível graças à certas vantagens do programa de Clementi, IBMOL (ver referência [9], capítulo X), que aproveita muitas integrais de um cálculo para o seguinte. A intenção de Clementi e colaboradores era obter a superfície de energia potencial para o movimento dos três prótons das ligações hidrogênio: os resultados parciais mostraram que, para que os cálculos sejam significativos, devia-se considerar o movimento de todos os prótons simultâneamente (ou seja, variar muito mais a geometria), e ainda utilizar bases de funções gaussianas bem maiores. Entretanto, são úteis os resultados obtidos para a geometria de equilíbrio que vêm fortalecer um ponto em que Clementi vêm insistindo nos seus trabalhos, a saber, a grande mistura entre orbitais σ e π (e a inaplicabilidade da separação σ-π).

Um dos mais ardorosos defensores dos métodos semi-empíricos é Dewar [2], autor de um destes métodos, MINDO, o qual foi aplicado por ele e colaboradores a uma variedade enorme de problemas em química orgânica. A diferença fundamental entre o método de Dewar e o CNDO (descrito brevemente no

Cap. X), por exemplo, é que a parametrização das integrais é feita, não para reproduzir os resultados dos cálculos ab-initio, mas sim para reproduzir diretamente certos dados experimentais. Com a última versão do seu método, o MINDO/3, Dewar tem obtido resultados excelentes: energias de ativação de reações unimoleculares com discrepâncias da ordem de 5 kcal/mol com os valores experimentais; momentos dipolares com êrros de 0,5 debyes, etc.

Recentemente, Freed [5] têm analisado cuidadosamente o motivo do êxito aparente dos modelos semi-empíricos utilizando somente argumentos *ab-initio*. Como ele diz muito acertadamente: "Todos os químicos teóricos sabem que as teorias semi-empíricas são um tecido de aproximações e artifícios diversos. Parâmetros diferentes são utilizados para calcular propriedades diferentes e para tratar estados singletes e tripletes. As teorias funcionam bem para certas propriedades, se bem é verdade que há nelas suficientes parâmetros para adaptá-las a qualquer coisa. O ponto importante porém é que essas teorias frequentemente dão resultados com precisão química para casos em que as teorias ab-initio *factíveis* fracassam... Não podemos desprezar as teorias semi-empíricas, as quais são em definitivo, um resumo sofisticado de intuição química tradicional". Freed propõe que se tente achar "um método para a determinação ab-initio de todas as quantidades que entram nas teorias semi-empíricas como parâmetros" de maneira a definir melhor o modelo e permitir a sistematização na sua aplicação. Segundo ele, deveriam se realizar cálculos muito precisos apenas para algumas moléculas típicas, e depois considerar como variam os parâmetros com o ambiente molecular: por exemplo, como variam as integrais de repulsão e de ressonância com a energia, comprimento de ligação, recobrimento, etc...

O ponto de vista de Freed é compartilhado por muitos químicos quânticos. A questão de se os parâmetros das teorias semi-empíricas devem ser escolhidos para reproduzir os resultados dos experimentos (MINDO) ou os de uma teoria exata mais precisa (CNDO, INDO,...) é um dos temas mais controvertidos atualmente. Embora a primeira possibilidade de às vezes excelentes resultados práticos, a maioria dos químicos quânticos a receiam porque dessa maneira é absolutamente impossível avaliar os êrros cometidos e, consequentemente, a veracidade das predições.

Finalmente, é bem sabido que certas propriedades podem ser calculadas satisfatoriamente por determinados métodos e que nenhum dos métodos é satisfatório para todos os tipos de problemas. Várias comparações entre os resultados de uma série de métodos têm sido realizadas. Em geral, em cada caso particular, é importante ponderar cuidadosamente qual o método mais conveniente.

2 - O MÉTODO DE HÜCKEL EXTENDIDO

O modelo teórico mais simples de todos é o de Hückel, que estudamos no Cap. XI e que se aplica apenas a sistemas com elétrons π.

O *Método de Hückel Extendido* (EHT) [6] desenvolvido por Hoffmann em 1963, é simplesmente o método de Hückel sem a aproximação do recobrimento nulo ($S_{\mu\nu}$=0) e com a consideração de *todos* os elétrons, σ e π, da molécula. O método têm sido aplicado com êxito ao cálculo de propriedades de compostos orgânicos tanto alifáticos como aromáticos, assim como também à moléculas inorgânicas. A grande novidade com relação ao método de Hückel simples é que o EHT permite a determinação de conformações moleculares, ou seja, de estruturas tridimensionais, embora estas sejam satisfatórias apenas para o estado fundamental. Os resultados dos cálculos de cargas eletrônicas e ordens de ligação são bons; entretanto o método EHT fracassa nos mesmos pontos que o de Hückel simples, em particular em predições espectrais.

2.1 - *Cálculo das Integrais* $S_{\mu\nu}$

No método EHT, os elementos da matriz de recobrimento **S** são calculados exatamente para uma determinada geometria molecular. As integrais

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1)d\tau_1$$

são obtidas em duas etapas. Primeiro se calculam as integrais s_{ab} entre todos os orbitais atômicos ϕ_a no átomo A e ϕ_b no átomo B, em relação a um sistema de coordenadas *local*, no qual o eixo z é o eixo da ligação AB (Fig. 12.1). O cálculo destas integrais é análogo ao de moléculas diatômicas e o

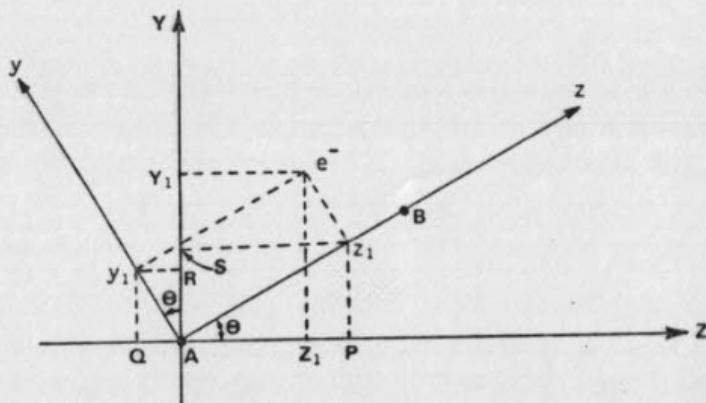



Fig. 12.1 - *Sistemas de coordenadas molecular (XYZ) e local (xyz).*

conjunto delas forma a matriz **s** . Para determinar a matriz **S** é preciso fazer rotações dos eixos locais de cada par de átomos A e B, para que eles venham coincidir com os eixos moleculares. A transformação **T** que relaciona os eixos (xyz) com os eixos (XYZ) pode ser conseguida facilmente analisando a Fig. 12.1: com efeito, vemos que

$$Z_1 = \overline{AP} - \overline{Z_1P} = \overline{AP} - \overline{AQ}$$
$$= z_1\cos\theta - y_1\text{sen}\theta$$

e

$$Y_1 = \overline{AS} + \overline{SY_1} = \overline{AS} + \overline{AR}$$
$$= z_1\text{sen}\theta + y_1\cos\theta$$

de modo que

$$\begin{bmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\theta & -\text{sen}\,\theta \\ 0 & \text{sen}\,\theta & \cos\theta \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{bmatrix}$$

Os elementos da matriz de recobrimento **S** são então obtidos em têrmos dos da matriz **s** através de uma transformação de similaridade envolvendo a matriz **T** :

$$S_{\mu\nu} = \sum_{a,b} T_{\mu a}\, s_{ab}\, T_{b\nu}$$

Para moléculas mais complicadas a matriz **T** pode ser gerada pelo computador, utilizando-se algumas das sub-rotinas existentes [7].

É importante notar que a geometria da molécula é incorporada no método EHT através do cálculo da matriz **S** : os elementos s_{ab} dependem das distâncias internucleares R_{AB}, e a matriz **T** depende dos ângulos que as distintas ligações formam com os eixos moleculares.

2.2 - *Cálculo das Integrais* $h_{\mu\nu}$

Os elementos da matriz **h** não são calculados exatamente; eles são parametrizados de uma maneira definida.

No método original de Hoffman os elementos diagonais $h_{\mu\mu}$ são igualados aos potenciais de ionização dos elétrons de valência. Para o carbono e o hi

drogênio os valores recomendados por Hoffmann são os de Skinner e Pritchard [8]:

$$h_{\mu\mu}(C2p) = -11{,}4 \text{ eV}$$

$$h_{\mu\mu}(C2s) = -21{,}4 \text{ eV}$$

$$h_{\mu\mu}(H1s) = -13{,}6 \text{ eV}$$

Para os elementos não diagonais utiliza-se a aproximação de Mulliken:

$$h_{\mu\nu} = 0{,}5K\ (h_{\mu\mu} + h_{\nu\nu})S_{\mu\nu}$$

sendo que o valor de K comumente utilizado é

$$K = 1{,}75$$

(Para uma discussão de como foi escolhido este valor, ver [6]).

Em modificações do EHT original, têm-se utilizado outras fórmulas para determinar os elementos $h_{\mu\nu}$. Uma delas é a de Ballhausen-Gray:

$$h_{\mu\nu} = K\ (h_{\mu\mu}h_{\nu\nu})^{1/2}\ S_{\mu\nu}$$

com

$$K = -1{,}5$$

2.3 - Determinação de Geometria pelo Método EHT

Para determinar a geometria de uma molécula calculamos a energia total eletrônica para uma variedade de conformações e escolhemos aquela para a qual a energia é mínima, ou seja, a mais estável. Na Fig. 12.2 estão representados os resultados de Hoffmann [6] para a energia E total da molécula de metano

$$E = \sum_{i}^{ocup} n_i \varepsilon_i$$

(calculada como soma das energias orbitais dos elétrons) em função da distância C-H, preservando a simetria tetraédrica. A curva de energia potencial mostra claramente um mínimo por volta de $R_{C-H} = 1$ Å de acordo com os resulta

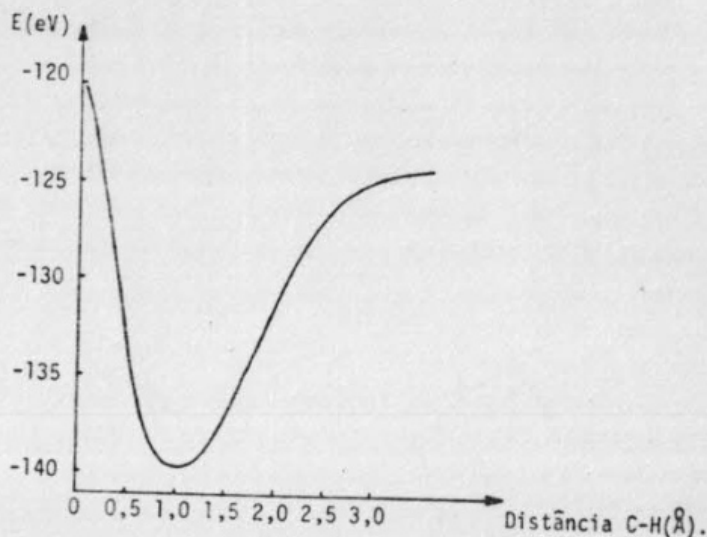



Fig. 12.2 - *Energia total do metano em função da distância C-H.*

dos experimentais; a forma da curva perto do mínimo é também bastante correta, como indicam cálculos de constantes de força de estiramento para as ligações C-H.

Em geral, o método EHT prediz bem as geometrias moleculares e é particularmente útil para uma análise conformacional aproximada: Allen e Russell [9] têm comparado predições feitas pelo EHT e por métodos ab-initio, mostrando que as primeiras são excelentes.

3 - *BIOQUÍMICA QUÂNTICA*

A estrutura eletrônica de um composto químico determina não apenas as suas propriedades físico-químicas, mas também a atividade biológica do composto sobre os seres vivos. Consequentemente, existem relações entre índices mecânico-quânticos e atividade biológica, e elas têm grande importância para o desenvolvimento de novos fármacos, para estudos sobre possíveis mecanismos de ação de drogas, determinações de receptores enzimáticos, etc ... [10,11]. A procura de *relações estrutura-atividade* é um dos temas de maior atualidade em pesquisa farmacológica. O professor A. Korolkovas, do Departamento de Farmacia, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, USP resume a situação atual da seguinte maneira [12]: "O grande sonho dos químicos farmacêuticos e dos farmacólogos têm sido obter racionalmente medicamentos sob medida, isto é, medicamentos que tenham ação farmacológica específica. Vá

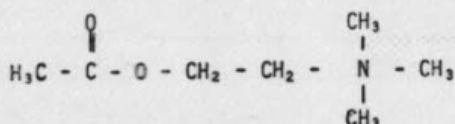
rios meios têm sido usados para lograr este desiderato, mas as probabilidades de êxito continuam muito remotas: não raro é preciso sintetizar e depois ensaiar *milhares* de novos compostos químicos antes que *um* chegue a ser introduzido na clínica e terapêutica como medicamento. A melhor probabilidade que se consegue por este método é 3000 para 1.

O planejamento racional de novos medicamentos está, portanto, na infância. Contudo, as perspectivas atuais são muito mais brilhantes que há algumas décadas. Tornaram-se maiores depois que os pesquisadores de novos medicamentos passaram a recorrer aos conhecimentos modernos de química, bioquímica e ciências afins, tais como: (a) mecanismos de reações orgânicas e bio-orgânicas; (b) mecanismo de ação de medicamentos aos níveis molecular e submolecular; e (c) parâmetros físico-químicos relacionados com a atividade dos medicamentos. Em consequência do emprego deste método verdadeiramente radical e científico em desenvolver medicamentos, nos últimos anos o arsenal terapêutico foi enriquecido com diversos medicamentos novos".

O valor da teoria de orbitais moleculares (nas formulações semi-empíricas), aplicada a problemas químicos e biológicos reside fundamentalmente na possibilidade dela fornecer informação *rápida e barata* sobre um número grande de moléculas de interesse. Não é sem motivos que todas as grandes companhias farmacêuticas, americanas e européias, empregam químicos quânticos para o planejamento da pesquisa experimental.

Qualquer índice de atividade biológica (*in vivo*) é certamente a resultante de um grande número de fatores específicos, e nem todos podem ser relacionados com a estrutura eletrônica. Porém, têm sido bem provado que a atividade de drogas é muito dependente de variações estruturais; daí a importância de se determinar a conformação e a distribuição dos elétrons nas drogas reconhecidamente ativas, para pesquisar novas drogas que possam ter a mesma atividade, com menor toxidade, maior seletividade, etc.

Muitas moléculas ativas exibem estereoseletividade (isto é, só um dos estereoisômeros é ativo), o que sugere que a molécula deve ter um receptor biológico ao qual se liga em pelo menos três pontos. Um trabalho particularmente bonito foi realizado por Kier [13] utilizando o método EHT. Kier estudou a conformação preferencial da molécula de acetilcolina.

$$H_3C - \overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C} - O - CH_2 - CH_2 - \underset{\underset{\displaystyle CH_3}{|}}{\overset{\overset{\displaystyle CH_3}{|}}{N}} - CH_3$$

que têm reconhecidamente dois tipos de ação biológica bem diferentes: ação

muscarínica e ação *nicotínica*. Na primeira, o efeito da acetilcolina é análogo ao da muscarina: atua sobre os gânglios do sistema nervoso autônomo e a placa motora terminal, estimulando os músculos esqueléticos; na segunda, é análogo ao da nicotina: atua sobre os receptores parassimpáticos pós-ganglionares, provocando inibição cardíaca, vasodilatação periférica, secreção glandular e contração dos tratos gastrintestinal e urinário. Kier encontrou duas conformações preferenciais da acetilcolina: numa delas (Fig. 12.3(a)) a con-

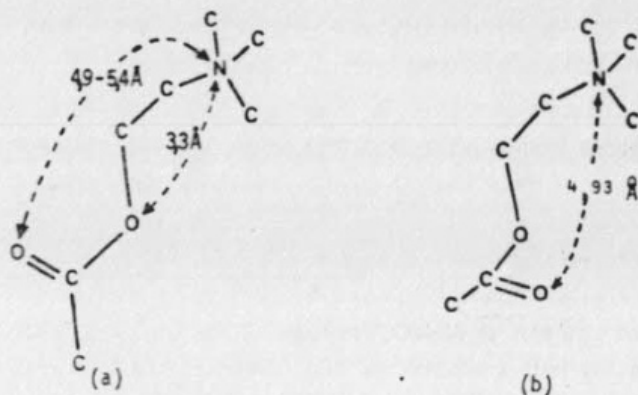



Fig. 12.3 - *Conformações preferenciais calculadas da acetilcolina.*

formação é semelhante à da muscarina (Fig. 12.4(a); na outra (Fig. 12.3(b) a conformação é semelhante às da nicotina (Fig. 12.4(b)).

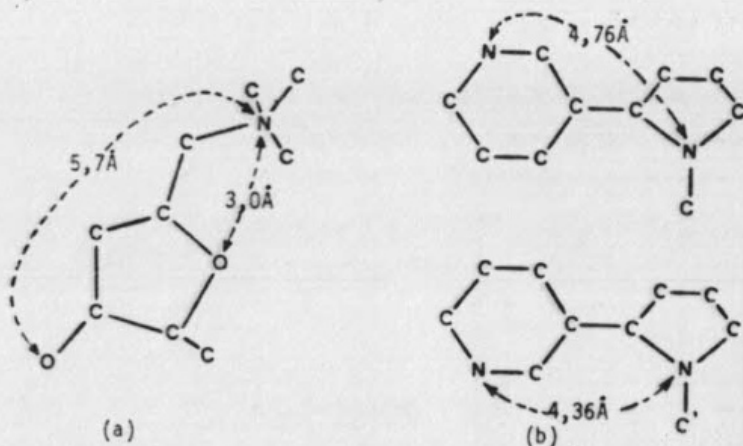



Fig. 12.4 - *Conformações preferenciais calculadas das moléculas de muscarina e nicotina.*

Uma grande variedade de exemplos deste tipo de relações têm sido encon

trados e alguns deles acham-se descritos nas Refs. [10] e [13].

4 - CÁLCULOS AB-INITIO DE SUPERFÍCIES DE ENERGIA POTENCIAL

Se representamos a energia eletrônica de um sistema de três átomos colineares A,B,C em função das distâncias interatômicas R_{AB} e R_{BC}, obtemos uma figura em três dimensões que é a superfície de energia potencial para o movimento colinear dos núcleos:

$$E_{e\ell}(R_{AB},R_{BC})$$

Para sistemas com maior número de átomos é evidentemente necessário representar muitas superfícies de duas variáveis por vez, deixando as outras constantes.

A determinação das superfícies de energia potencial é a primeira etapa no estudo *teórico* das reações químicas: presumivelmente, as reações ocorrem como uma sucessão de estados de energias os mais baixos possíveis, ou seja, seguindo os *vales* na superfície de energia potencial. Até 1972 só tinha sido estudada, por métodos ab-initio, a superfície para a reação

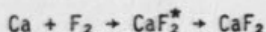
$$H + H_2 \rightarrow H_2 + H$$

Ultimamente, Schaefer e colaboradores [3] têm estudado várias reações simples

$$F + H_2 \rightarrow FH + H$$

$$F + Li_2 \rightarrow LiF + Li$$

$$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$$

$$Ca + F_2 \rightarrow CaF_2^* \rightarrow CaF_2$$

(o asterisco indica um estado excitado), e uma série de reações com o radical CH_2, utilizando os métodos mais sofisticados existentes (SCF com interação de configurações). A superfície para a primeira desta reações [14] é uma superfície *repulsiva*, pois têm uma pequena, mas bem definida, barreira de potencial, e não se observa mínimo correspondente ao estado de transição FH_2. A barreira calculada por Bender e colaboradores corresponde à geometria indicada na Fig. 12.5 e tem uma altura de 1,67 kcal/mol, enquanto que o valor experimental é de 1,71 kcal/mol.

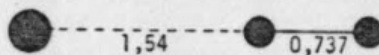



Fig. 12.5 - *Geometria correspondente ao sistema F + H_2 na conformação de máxima repulsão. As distâncias estão dadas em Å.*

5 - ORBITAIS MOLECULARES EM CINÉTICA: A *Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira* (FMOT) [15]

A teoria dos orbitais moleculares de fronteira (FMOT) introduzida por Fukui e colaboradores [16] têm sido amplamente aplicada para explicar qualitativamente a cinética de reações. Chamam-se orbitais de fronteira (OF) os orbitais moleculares HOMO e LEMO dos sistemas considerados. A FMOT baseia-se na premissa de que os OF são os que mais interagem quando dois reagentes se aproximam, e que as interações entre os outros orbitais moleculares não modificam a direção do efeito dos OF. Consequentemente, a cinética das reações pode ser interpretada *exclusivamente* em têrmos das interações entre eles.

A interação entre dois reagentes se produz pelo recobrimento de seus orbitais moleculares de fronteira e depende então das suas energias relativas e das suas simetrias com relação a algum elemento de simetria que se conserve durante a reação. Consideremos a reação de dois sistemas tais que seus HOMO e LEMO são os representados na Fig. 12.6a. Os símbolos Γ_1 e Γ_2 indicam

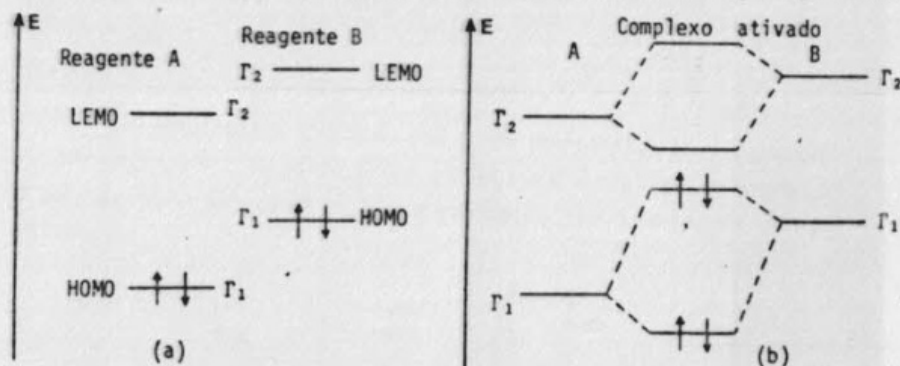



Fig. 12.6 - *Interação repulsiva entre OF's.*

as simetrias dos orbitais. Neste caso os dois HOMO's possuem a mesma simetria, enquanto que os dois LEMO's tem simetria Γ_2. Os orbitais moleculares de fronteira do complexo ativado deverão provir de combinações entre orbitais de tipo Γ_1 e de tipo Γ_2 separadamente, e o resultado terá, por exemplo, a forma indicada na Fig. 12.6b. As interações de tipo HOMO-HOMO como estas, são necessariamente *repulsivas* já que os dois níveis do estado de transição são, um mais estável, e outro menos, sendo que a desestabilização é sempre maior que a estabilização e que ambos orbitais estão ocupados.

Entretanto, se o HOMO de um reagente tem a mesma simetria que o LEMO do outro reagente (Fig. 12.7a), o resultado é uma estabilização que é maior

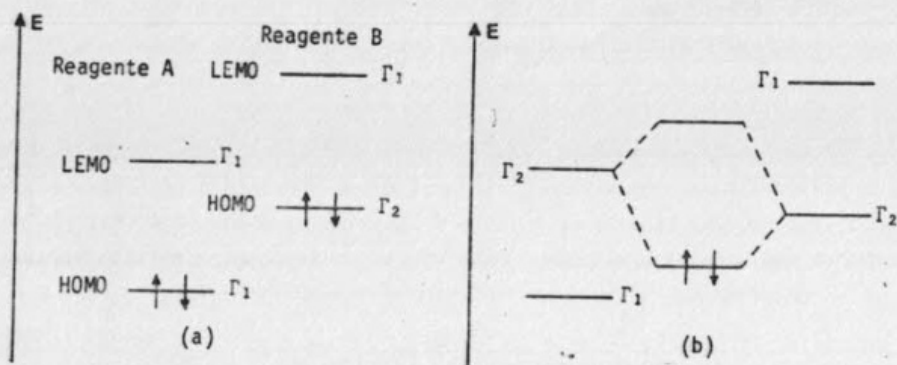
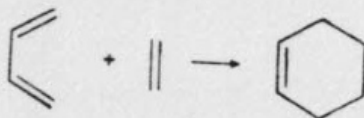



Fig. 12.7 - *Interações atrativas entre OF's.*

quanto mais próximas as energias dos orbitais que se combinam. Este tipo de interação é *atrativa*.

Na teoria FMOT considera-se que o mecanismo e a estereoquímica das reações são tais que *maximizam as interações atrativas e minimizam as repulsivas*. A combinação entre interações atrativas e repulsivas dá uma medida qualitativa da energia de ativação de uma reação.

Consideremos, por exemplo, a reação entre etileno e hidrogênio, que ocorre somente na presença de catalizadores. Mesmo sem se ter idéia do valor das energias dos orbitais de fronteira é possível predizer que essa reação, embora permitida termodinâmicamente, deve ter uma energia de ativação muito grande. As formas dos OF's e todas as possíveis combinações entre eles se encontram representadas na Fig. 12.8. Observa-se que a interação HOMO-HOMO (repulsiva) é favorecida (recobrimento positivo), enquanto que as interações HOMO-LEMO (atrativas) são nulas em ambos os casos (b e c).

Para comparar, consideremos a reação entre o butadieno e o etileno, formando ciclohexeno,

Esta é a reação de Diels e Alder; em geral, as reações de cicloadição são

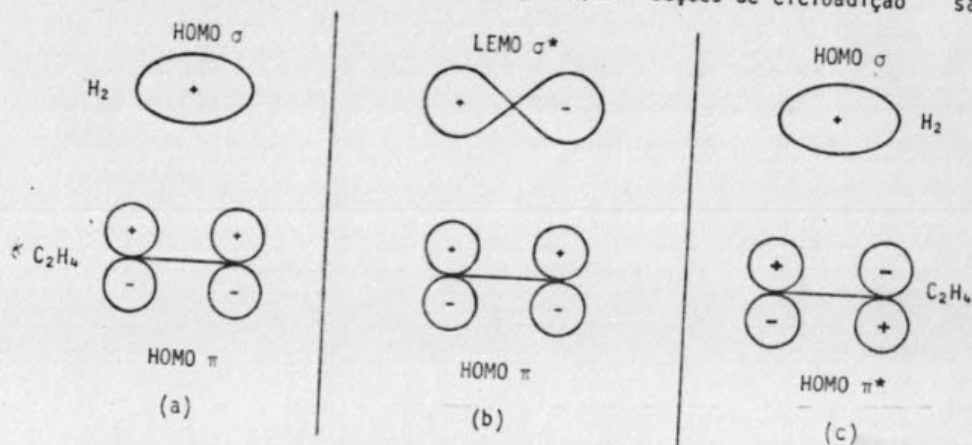



Fig. 12.8 - *Interação entre OF's para a reação entre etileno e hidrogênio*

chamadas de reações pericíclicas. Os orbitais de fronteira estão representados na Fig. 12.9: observa-se que as interações repulsivas HOMO-HOMO são nulas enquanto que as atrativas são positivas em ambos os casos. A reação de

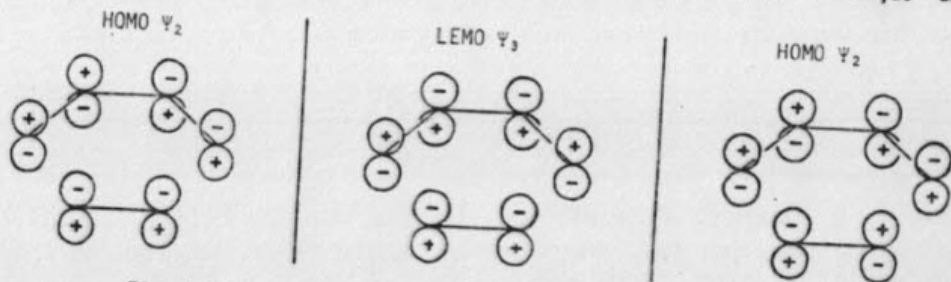
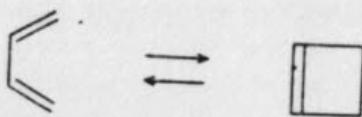
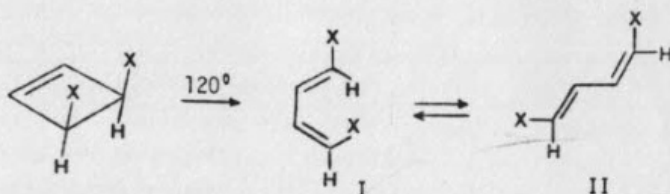



Fig. 12.9 - *Interações entre OF's na reação de Diels e Alder.*

formação do ciclohexeno ocorre lentamente mas sem necessidade de catalizador.

Um outro tipo de reação pericíclica corresponde à ciclização intramolecular das poliolefinas; por exemplo, a transformação do butadieno em ciclobuteno e vice-versa:

Quando um ciclobuteno substituido sofre uma reação de abertura do ciclo por um processo térmico, os produtos da reação são muito específicos ob-

tendo-se apenas os butadienos cis e trans I e II

e *nunca*, os III, IV, V, VI:

Este fenômeno não pode ser explicado por estereoquímica, desde que, no caso do cis-butadieno é evidente que a forma III deveria ter menos impedimento estérico; também não pode-se considerar efeitos de atração coulombicas, pois X pode ser qualquer grupo ($-CH_3$, $-COOH$, etc). A explicação deve ser achada na simetria e pode ser facilmente deduzida de uma análise dos OF's dos dois sistemas.

Este caso é um pouco diferente dos anteriores pois envolve apenas a transformação do HOMO do butadieno num orbital σ que ligue os dois carbonos terminais. A forma do HOMO do butadieno já foi obtida no Cap. XI. A ciclização (recobrimento positivo na região entre os carbonos terminais) pode ser conseguida girando os orbitais atômicos dos carbonos terminais ambos na mesma direção:

Esta é uma ciclização *conrotatória*. Entretanto, se a ciclização é efetuada num processo fotoquímico, pode-se supor que um dos elétrons do butadieno se encontra no primeiro nível excitado, de modo que o HOMO, neste caso, é o orbital ψ_3 do butadieno:

e a ciclização é *disrotatória*. Uma consequência importante destes dois modos de ciclização é que os produtos que podem ser obtidos para butadieno substituido são diferentes segundo que a reação seja feita termicamente ou fotoquimicamente:

fotoquímica ⇄ térmica ⇄

como se observa experimentalmente.

6 - A CONSERVAÇÃO DA SIMETRIA ORBITAL: *Regras de Woodward-Hoffmann*

A teoria dos orbitais de fronteira pode ser considerada como uma simplificação de uma teoria mais geral, na qual se consideram não apenas os orbitais de fronteira, mas também todos os outros orbitais moleculares, já que é normal esperar que haja mudanças nestes durante as reações químicas. A teoria geral baseia-se no princípio de que as reações ocorrem rapidamente quando existe congruência entre as características de simetria dos orbitais moleculares de reagentes e produtos; caso contrário, elas não ocorrem ou o fazem com dificuldade. Este princípio, devido a R.B. Woodward e R. Hoffmann [17] pode ser enunciado como: *em reações orquestradas a simetria orbital se conserva*. O êxito obtido por esta simples regra na predição e explicação de reações químicas é impressionante; a sua aplicação requer a determinação dos orbitais moleculares, mas frequentemente é necessário apenas fazer um estudo qualitativo das suas formas e simetrias. Parece *não haver exceções* à regra, quando aplicada corretamente:

i) A reação deve ter uma etapa determinante da velocidade que seja um processo orquestrado: este é um processo pelo qual os reagentes se ligam e se transformam nos produtos *num só encontro* progressivo, sem intermediários.

ii) Durante *todo* o processo, um ou mais elementos de simetria do siste

ma total devem se conservar.

Na prática, a segunda regra não precisa ser rigorosamente obedecida. Pequenas variações devidas à mudança nalgum substituinte, por exemplo, não afetam muito a validade das regras de seleção.

As reações pericíclicas constituem os exemplos clássicos de aplicação das regras de Woodward-Hoffmann. Consideremos a mais simples de todas, que é a dimerização do etileno:

$$|| + || \longrightarrow \square$$

e imaginemos que as duas moléculas se aproximam uma da outra em planos paralelos (Fig. 12.10). Nesta reação os quatro orbitais p_z dos carbonos se

Fig. 12.10 - *Aproximação paralela de duas moléculas de etileno.*

transformam em quatros orbitais σ para formar o ciclobutano. Quanto às ligações C-H e as ligações C-C dos dois etilenos, não precisam ser consideradas porque suas simetrias *em relação ao sistema total* permanecem inalteradas durante a reação.

Representemos agora, num mesmo diagrama (Fig. 12.14), as energias orbitais π do etileno, à esquerda, e as energias σ formadas pelos mesmos orbitais atômicos no ciclobutano, à direita. Escolhida uma determinada geometria de aproximação (neste caso, a da Fig. 12.10), conectam-se os níveis da esquerda com os da direita de igual simetria *em relação ao sistema total*. A figura obtida chama-se *diagrama de correlação molecular*, e fornece informação valiosa à respeito da região do estado de transição da reação.

O sistema têm dois planos de simetria bem evidentes: σ e σ' (Fig. 12.10). Para que os orbitais moleculares das moléculas separadas sejam simétricos (S) ou antisimétricos (A) em relação ao plano σ é necessário combiná-los para formar orbitais de grupo: com efeito, os orbitais π_1 e π_2, por exemplo, das moléculas 1 e 2 não têm simetria em relação ao plano σ'_v (Fig. 12.11); as combinações $\pi_1+\pi_2$ e $\pi_1-\pi_2$ são respectivamente, simétrica e

Fig. 12.11 - *Orbitais π das duas moléculas de etileno, representados no plano dos quatro carbonos.*

antisimetrica em relação a σ' (Fig. 12.12). Analogamente, π_1^* e π_2^* devem ser combinados em $\pi_1^*+\pi_2^*$ e $\pi_1^*-\pi_2^*$.

Fig. 12.12 - *Orbitais de grupo para o sistema de duas moléculas de etileno*

Os quatros orbitais de grupo obtidos podem ainda ser classificados pelas suas simetrias em relação ao plano σ. Assim:

	σ	σ'
g_1	S	S
g_3	A	S
g_2	S	A
g_4	A	A

A seguir, o mesmo deve ser feito para o ciclobutano. Novamente, devem se combinar os orbitais σ_1 e σ_2 correspondentes à cada ligação para formar orbitais de grupo g_5, g_6, g_7 e g_8 (Fig. 12.13).

Fig. 12.13 - *Orbitais de grupo para o ciclobutano. As simetrias estão indicadas na figura.*

Finalmente, os orbitais são arrumados por ordem de energia crescente e traça-se o diagrama da correlação (Fig. 12.14). O interessante é a interpretação muito simples deste diagrama. Duas moléculas de etileno nos seus esta-

Fig. 12.14 - *Diagrama de correlação molecular para a reação de dimerização do etileno.*

dos fundamentais não podem se combinar numa reação orquestrada para dar ciclobutano no seu estado fundamental, se a geometria é a da Fig. 12.10. Observa-se que a energia de ativação é muito grande para a reação térmica: se bem o orbital g_5 está um pouco mais baixo que o g_1, o orbital g_7 está muito mais alto que o g_2. Entretanto, se um dos elétrons de uma das moléculas de

etileno está no orbital molecular excitado g₃ (este elétron pode ser promovido, por exemplo, fotoquímicamente), verifica-se, do diagrama, que não há barreira de ativação imposta pela simetria.

Muita informação adicional pode ainda ser obtida facilmente, traçando-se o diagrama de correlação de estados eletrônicos. Para isso, porém, é necessário ter-se maiores conhecimentos de teoria de grupos; referimo-nos aos excelentes textos especializados [17].

REFERÊNCIAS

1 - J.A. Pople, "Theoretical Models for Chemistry" em *Energy, Structure and Reactivity*, editado por D.W. Smith e W.B. McRae (John Wiley and Sons, New York, 1973).

2 - M.J.S. Dewar. Science 187, 1037 (1975).

3 - H.F. Schaefer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules: A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1972), H.F.Schaefer III, Chem. in Britain,227(1975)

4 - E. Clementi, J. Mehl e W. von Niessen, J. Chem. Phys, 54, 508 (1971).

5 - K.F. Freed, "Completely Ab-Initio Justification of Purely Semi-Empirical Theories" em *Energy, Structure and Reactivity*, editado por D.W. Smith e W.B. McRae (John Wiley and Sons, New York, 1973).

6 - R. Hoffmann, J Chem. Phys. 39. 1397 (1963).

7 - Ver, por exemplo, a sub-rotina HARMTR do método CNDO no livro de J.A. Pople e D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (Mc Graw-Hill, New York, 1970).

8 - H.A. Skinner e H.O. Pritchard, Trans. Faraday Soc. 49, 1254 (1953);Chem. Rev. 55, 745 (1955).

9 - L.C.Allen e J.D. Russell, J. Chem. Phys. 46. 1029 (1967).

10 - L.B. Kier, *Molecular Orbital Theory in Drug Research* (Academic Press, New York, 1971).

11 - F. Peradejordi, em *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, ed. R. Daudel e A. Pullmann (Editions du CNRS, Paris, 1971).

12 - A. Korolkovas, Rev. Paul. Med. 81, 105 (1973).

13 - A. Korolkovas, *Fundamentos de Farmacologia Molecular* (EDART - USP, São Paulo, 1970).

14 - C.F. Bender, S.V. O'Neil, P.K. Pearson e H.F. Schaefer, Science 176, 1412 (1972).

15 - Para uma introdução mais detalhada e referências, ver por exemplo, J.D. Bradley e G. C. Gerrans, J. Chem. Ed. 50, 463 (1973).

16 - K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys. 20, 722 (1952). Para maiores detalhes ver por exemplo, T.L. Gilchriste e R.C. Storr, *Organic reactions and orbital symmetry* (Cambridge Univer. Press, Cambridge, 1972).

17 - F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (Wiley-Interscience, New York, 1971).

APÊNDICE 1 - CONSTANTES FÍSICAS E FATORES DE CONVERSÃO

Na Tabela A1.1 damos os valores de algumas constantes físicas, segundo as recomendações de B.N. Taylor, W.H. Parker e D.N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. 41, 375 (1969).

TABELA A1.1

Valores recomendados para algumas constantes físicas. (Os números entre parenteses são incertezas nos últimos algarismos do valor reportado.)

Constante	Símbolo	Valor	Unidades
Velocidade da luz	c	2,9979250(10)	10^{10} cm seg^{-1}
Constante estrutura hiperfina	α	7,297351(11) X10^{-3}	
	α^{-1}	137,03602(21)	
Carga do elétron	e	4,803250(21)	10^{-10}ues
		1,6021917(70)	10^{-20}coul
Constante de Planck	h	6,626196(50)	10^{-27}erg seg
	$\hbar = h/2\pi$	1,0545919(80)	10^{-27}erg seg
Número de Avogadro	N	6,022169(40)	$10^{23}$$mol^{-1}$
Unidade atômica de massa	uam	1,660531	10^{-24}g
Massa do elétron	m_e	5,485930(34)	10^{-4}uam
Massa do proton	M_p	1,00727661(8)	uam
Massa do neutron	M_n	1,00866520(10)	uam
Constante de Faraday	F	9,648670(54)	10^{3}uem mol^{-1}
Constante de Rydberg	R_∞	1,09737312(11)	$10^{5}$$cm^{-1}$
Raio de Bohr	a_0	5,2917715(81)	10^{-9}cm
Magneton de Bohr	μ_B	9,274096(65)	10^{-21}erg G^{-1}
Constante de Boltzmann	k	1,380622	10^{-16}erg K^{-1}

Os fatores de conversão para a energia de hartrees à outras unidades são:

1 hartree = 27,211652(90) eV
= 4,359828(34) X 10^{-11}erg
= 6,27560(3) X 10^{2} kcal mol^{-1}
= 6,5796846(22) X 10^{15} H_z
= 2,19474624(22) X 10^{5} cm^{-1}
= 3,15787(14) X 10^{+5} K

APENDICE 2 - FÓRMULAS ÚTEIS E TABELA DE INTEGRAIS

1 - ALGUMAS FORMULAS ÚTEIS

Fórmula de Euler:

$$e^{ix} = \cos x + i\,\operatorname{sen} x$$

Relações trigonométricas:

$$\operatorname{sen}(x \pm y) = \operatorname{sen}x\cos y \pm \cos x \operatorname{sen}y$$

$$\cos(x \pm y) = \cos x\cos y \pm \operatorname{sen}x \operatorname{sen}y$$

$$\operatorname{sen}2x = 2\operatorname{sen}x\cos x$$

$$\cos 2x = \cos^2 x - \operatorname{sen}^2 x$$

$$\operatorname{sen}^2 x - \operatorname{sen}^2 y = \operatorname{sen}(x+y) \,.\, \operatorname{sen}(x-y)$$

$$\cos^2 x - \cos^2 y = -\operatorname{sen}(x+y) \,.\, \operatorname{sen}(x-y)$$

$$\cos^2 x - \operatorname{sen}^2 y = \cos(x+y) \,.\, \cos(x-y)$$

2 - SÉRIES

Série do binomio:

$$(x+y)^n = x^n + nx^{n-1}y + \frac{n(n-1)}{2!}x^{n-2}y^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^{n-3}y^3 + \ldots \quad (y^2 < x^2)$$

Série de Taylor:

$$f(x+a) = f(a) + xf'(a) + \frac{x^2}{2!}f''(a) + \ldots$$

Série de MacLaurin:

$$f(x) = f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2!}f''(0) + \ldots$$

Exponencial:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \ldots$$

Série Logarítmica:

$$\ln x = \frac{x-1}{x} + \frac{1}{2}\left(\frac{x-1}{x}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{x-1}{x}\right)^3 + \ldots \quad (x > \frac{1}{2})$$

$$\ln x = (x-1) - \frac{1}{2}(x-1)^2 + \frac{1}{3}(x-1)^3 \ldots \quad (0 < x < 2)$$

$$\ln x = 2\left[\frac{x-1}{x+1} + \frac{1}{3}\left(\frac{x-1}{x+1}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{x-1}{x+1}\right)^5 + \ldots\right] \quad (x>0)$$

$$\ln(1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + \ldots \qquad -1 < x < 1$$

Série Trigonometrica

$$\operatorname{sen}x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \ldots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \ldots$$

3 - DIFERENCIAIS

$$d\left(\frac{u}{v}\right) = \frac{v\,du - u\,dv}{v^2}$$

$$d(e^u) = e^u du$$

$$d(\ln u) = \frac{1}{u}\,du$$

$$d\ \operatorname{sen}u = \cos u\ du$$

$$d\ \cos u = -\operatorname{sen}u\ du$$

$$d\ \tan u = \sec^2 u\ du$$

$$d\left(\frac{1}{\operatorname{sen}u}\right) = \frac{1}{\sqrt{1-u^2}}\,du$$

4 - INTEGRAIS INDEFINIDAS

1. $\int \operatorname{sen}x\,dx = -\cos x$

2. $\int \cos x\,dx = \operatorname{sen}x$

3. $\int \tan x dx = -\log \cos x$

4. $\int \operatorname{sen}^2 x dx = -\frac{1}{2} \cos x \operatorname{sen} x + \frac{1}{2} x = \frac{1}{2} x - \frac{1}{4} \operatorname{sen} 2x$

* 5. $\int \operatorname{sen}^n x dx = -\frac{\operatorname{sen}^{n-1} x \cos x}{n} + \frac{n-1}{n} \int \operatorname{sen}^{n-2} x dx$ (n int. pos.)

6. $\int \cos^2 x dx = \frac{1}{2} \operatorname{sen} x \cos x + \frac{1}{2} x = \frac{1}{2} x + \frac{1}{4} \operatorname{sen} 2x$

*7. $\int \cos^n x dx = \frac{1}{n} \cos^{n-1} x \operatorname{sen} x + \frac{n-1}{n} \int \cos^{n-2} x \, dx$

8. $\int \operatorname{sen} mx \operatorname{sen} nx dx = \frac{\operatorname{sen}(m-n)x}{2(m-n)} - \frac{\operatorname{sen}(m+n)x}{2(m+n)}, \qquad \{m^2 \neq n^2\}$

9. $\int x \operatorname{sen}^2 x dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x \operatorname{sen} 2x}{4} - \frac{\cos 2x}{8}$

10. $\int \cos mx \cos nx dx = \frac{\operatorname{sen}(m-n)x}{2(m-n)} + \frac{\operatorname{sen}(m+n)x}{2(m+n)}, \qquad \{m^2 \neq n^2\}$

11. $\int x \cos^2 x dx = \frac{x^2}{4} + \frac{x \operatorname{sen} 2x}{4} + \frac{\cos 2x}{8}$

12. $\int \operatorname{sen} x \cos x dx = \frac{1}{2} \operatorname{sen}^2 x$

13. $\int \operatorname{sen} mx \cos nx \, dx = -\frac{\cos(m-n)x}{2(m-n)} - \frac{\cos(m+n)x}{2(m+n)}$

14. $\int \cos^m x \operatorname{sen}^n x dx = \frac{\cos^{m-1} x \operatorname{sen}^{n+1} x}{m+n} + \frac{m-1}{m+n} \int \cos^{m-2} x \operatorname{sen}^n x dx$

15. $\int x^m \operatorname{sen} x dx = -x^m \cos x + m \int x^{m-1} \cos x dx$

16. $\int x^m \cos x dx = x^m \operatorname{sen} x - m \int x^{m-1} \operatorname{sen} x dx$ (m positivo)

17. $\int \log x dx = x \log x - x$

18. $\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a}$

19. $\int x e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax-1)$

20. $\int x^m e^{ax}dx = \frac{x^m e^{ax}}{a} - \frac{m}{a}\int x^{m-1}e^{ax}dx$ (m positivo)

5 - *INTEGRAIS DEFINIDAS*

1. $\int_0^{\pi/2} \text{sen}^n x dx = \int_0^{\pi/2} \cos^n x dx$

$= \frac{1\,.\,3\,.\,5\,...\,(n-1)}{2\,.\,4\,.\,6\,...\,(n)}\left(\frac{\pi}{2}\right)$ (n par)

$= \frac{2\,.\,3\,.\,4\,...\,(n-1)}{1\,.\,3\,.\,5\,.\,7\,...\,n}$ (n ímpar)

2. $\int_0^\infty \frac{\text{sen } mxdx}{x} = \frac{\pi}{2}$, se $m > 0$; 0, se $m=0$; $-\frac{\pi}{2}$, se $m < 0$.

3. $\int_0^\infty \frac{\cos xdx}{x} = \infty$

4. $\int_0^\infty \frac{\tan xdx}{x} = \frac{\pi}{2}$

5. $\int_0^\pi \text{sen } mx.\text{sen } nxdx = \int_0^\pi \cos mx.\cos nxdx = 0$ $(m \neq n)$

6. $\int_0^\infty \frac{\text{sen}x\cos mxdx}{x} = 0$, se $m < -1$ ou $m > 1$

$= \frac{\pi}{4}$ se $m = \pm 1$;

$= \frac{\pi}{2}$ se $-1 < m < 1$

7. $\int_0^\pi \text{sen}^2 mxdx = \int_0^\pi \cos^2 mxdx = \frac{\pi}{2}$

8. $\int_0^\infty \frac{\text{sen}^2 xdx}{x^2} = \frac{\pi}{2}$

9. $\int_0^\infty e^{-ax}dx = \frac{1}{a}$ $(a>0)$

10. $\int_0^\infty x^n e^{-ax}dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ $(a>0)$

11. $\int_0^\infty e^{-a^2x^2}dx = \frac{1}{2a}\sqrt{\pi}$ $(a>0)$

12. $\int_0^\infty x^{2n}e^{-ax^2}dx = \frac{1\,.\,3\,.\,5\,...\,(2n-1)}{2^{n+1}a^n}\sqrt{\frac{\pi}{a}}$

13. $\int_0^\infty x\ e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}$

14. $\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1\ .\ 3\ .\ 5\ \ldots\ (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

15. $\int_0^\infty e^{-ax} \cos mx dx = \frac{a}{a^2+m^2}, \qquad (a>0)$

16. $\int_0^\infty e^{-ax} \operatorname{sen} mx dx = \frac{m}{a^2+m^2}, \qquad (a>0)$

APÊNDICE 3: SISTEMAS DE COORDENADAS

1 - COORDENADAS CARTESIANAS

Um ponto P(x,y,z) no *espaço cartesiano* é representado pelas distâncias à três eixos de coordenadas, x,y, e z,mútuamente perpendiculares (Fig.A3.1).

Fig. A3.1 - *Sistema cartesiano de coordenadas.*

O elemento de volume é:

$$d\tau = dxdydz$$

e os limites de integração que incluem todo o espaço são:

$$-\infty \leqslant x \leqslant +\infty$$

$$-\infty \leqslant y \leqslant +\infty$$

$$-\infty \leqslant z \leqslant +\infty$$

O operador de Laplace em coordenadas cartesianas é:

$$\nabla^2 = \vec{\nabla}.\vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Outros sistemas de coordenadas são definidos convenientemente em têrmos das coordenadas cartesianas.

2 - COORDENADAS POLARES ESFÉRICAS

Um ponto $P(r,\theta,\phi)$ é representado por uma distância r e dois ângulos θ e ϕ (Fig. A3.2). A coordenada r é o comprimento do segmento $\overline{OP}$. O ângulo

Fig. A3.2 - *Sistema de coordenadas polares*

θ, ou *ângulo polar*, é o ângulo entre o eixo z e $\overline{OP}$. O ângulo ϕ, ou *ângulo azimutal*, é o ângulo entre o eixo x e a projeção de $\overline{OP}$ no plano xy. Da Fig. A3.2 deduzem-se as seguintes relações:

$$x = r\ \text{sen}\theta\cos\phi$$

$$y = r\ \text{sen}\theta\,\text{sen}\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\phi = \text{arctg}\ \frac{y}{x}$$

$$\theta = \text{arctg}\ \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}$$

O elemento de volume é

$$d\tau = r^2\text{sen}\theta\, d\tau\, d\theta\, d\phi$$

Os limites de integração são:

$$0 \leqslant r \leqslant \infty$$

$$0 \leqslant \theta \leqslant \pi$$

$$0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi$$

O operador Laplace é (Apêndice 5):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\text{sen}^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi^2}$$

3 - COORDENADAS POLARES CILÍNDRICAS

Em coordenadas cilíndricas, a localização de um ponto $P(\rho,\phi,z)$ é dada por duas distâncias e um ângulo (Fig. A3.3): a coordenada z, o comprimento ρ

Fig. A3.3 - *Coordenadas polares cilíndricas.*

da projeção do segmento $\overline{OP}$ no plano xy, e o ângulo ϕ, o mesmo que em coordenadas polares esféricas. As seguintes relações são obtidas:

$$x = \rho \cos\phi$$

$$y = \rho \,\mathrm{sen}\phi$$

$$z = z$$

$$\rho = \sqrt{x^2+y^2}$$

$$\phi = \mathrm{arctg}\,\frac{y}{x} = \mathrm{arc\ sen}\,\frac{y}{\rho}$$

O elemento de volume é:

$$d\tau = \rho d\rho\, d\phi dz$$

Os limites de integração são

$$0 \leqslant \rho \leqslant \infty$$

$$0 < \phi < 2\pi$$

$$-\infty \leqslant z \leqslant +\infty$$

O operador Laplace é:

$$\nabla^2 = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

4 - *COORDENADAS ELÍPTICAS*

As coordenadas elípticas são usadas para problemas envolvendo dois centros, A e B, separados por uma distência fixa R (Fig. A3.4). Os segmentos $\overline{AP}$ e $\overline{BP}$ definem um plano, e o ângulo formado por este plano com o plano xy

Fig. A3.4 - *Coordenadas elípticas.*

é o ângulo ϕ. As coordenadas elípticas ξ e η são definidas como:

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}$$

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R}$$

ϕ = ângulo entre o plano definido por r_A e r_B e o plano xz.

As superfícies de ξ constante definem elipsóides de revolução tendo como focos os pontos A e B. As superfícies de η constante definem parabolóides de revolução ao redor do eixo z.

As equações que expressam x,y e z em termos de ξ,η e ϕ são:

$$x = \frac{R}{2} (\xi^2-1)^{1/2}(1-\eta^2)^{1/2}\cos\phi$$

$$y = \frac{R}{2} (\xi^2-1)^{1/2}(1-\eta^2)^{1/2}\text{sen}\phi$$

$$z = \frac{R}{2} \xi\eta$$

O elemento de volume é:

$$d\tau' = \frac{R^3}{8} (\xi^2-\eta^2)\, d\xi d\eta d\phi$$

Os limites de integração das coordenadas elípticas, são:

$$1 \leqslant \xi \leqslant \infty$$

$$-1 \leqslant \eta \leqslant +1$$

$$0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi$$

O operador de Laplace é:

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2-\eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial\xi} \left\{(\xi^2-1) \frac{\partial}{\partial\eta}\right\} + \frac{\partial}{\partial\eta} \left\{(1-\eta^2) \frac{\partial}{\partial\eta}\right\} + \frac{\xi^2-\eta^2}{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

APÊNDICE 4 - A EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE HERMITE

Após a separação da solução assintótica, a equação diferencial para o oscilador harmônico se transforma em (Cap. IV):

$$f'' - 2\beta x\, f' + (\alpha-\beta)f = 0 \tag{A4.1}$$

onde α e β são constantes. Para resolver esta equação é conveniente introduzir uma nova variável:

$$\xi = \sqrt{\beta}\, x$$

e substituir a função $f(x)$ por

$$H(\xi) = f(x)$$

Assim, as derivadas com respeito a x são:

$$f' = \frac{df(x)}{dx} = \frac{d\, f(x)}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} = \sqrt{\beta}\,\frac{d\, H(\xi)}{d\xi} = \sqrt{\beta}\, H'(\xi)$$

e

$$f''(x) = \beta H''(\xi)$$

A eq. (A4.1) se transforma em:

$$H''(\xi) - 2\,\xi\, H'(\xi) + (\frac{\alpha}{\beta} - 1)H(\xi) = 0 \tag{A4.2}$$

que é a *equação de Hermite*.

A função $H(\xi)$ pode ser expandida em um polinômio em ξ:

$$H(\xi) = a_0+a_1\xi+a_2\xi^2+\ldots = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\, \xi^n$$

cujas derivadas são:

$$H'(\xi) = a_1+2a_2\xi+3a_3\xi^2+\ldots = \sum_{n=1}^{\infty} na_n\xi^{n-1}$$

$$H''(\xi) = 2a_2+6a_3\xi+\ldots = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n\xi^{n-2}$$

e substituindo na eq. A4.2, temos:

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n\xi^{n-2} - 2\xi \sum_{n=1}^{\infty} n\, a_n\xi^{n-1} + (\frac{\alpha}{\beta} - 1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n \xi^n = 0 \qquad (A4.3)$$

Agrupemos os termos de igual potencia em ξ:

$$\left[2a_2+(\frac{\alpha}{\beta} - 1)a_0\right] + \left[6a_3-2a_1+(\frac{\alpha}{\beta} - 1)a_1\right]\xi + \left[12a_4-4a_2+(\frac{\alpha}{\beta} - 1)a_2\right]\xi^2+\ldots=0$$

Para que esta equação seja verdadeira para todo valor da variável ξ, o coeficiente de cada potência de ξ deve ser nulo. Assim:

$$\begin{aligned} &2a_2 + (\frac{\alpha}{\beta} - 1)a_0 = 0 \\ &6a_3 + (\frac{\alpha}{\beta} - 3)a_1 = 0 \\ &12a_4 + (\frac{\alpha}{\beta} - 5)a_2 = 0 \\ &\vdots \end{aligned} \qquad (A4.4)$$

Verifica-se facilmente que as relações A4.4 podem ser escritas na forma geral:

$$(n+2)(n+1)a_{n+2} + (\frac{\alpha}{\beta} - 2n-1)a_n = 0$$

ou ainda:

$$a_{n+2} = - \frac{\frac{\alpha}{\beta} - 2n-1}{(n+1)(n+2)} a_n \qquad (A4.5)$$

Esta expressão é uma *fórmula de recorrência*. Permite calcular sucessivamente os coeficientes $a_2, a_3, a_4 \ldots$ em termo de a_0 e a_1, que são arbitrários. Se $a_0 = 0$, a série contém somente potências ímpares de ξ; se, pelo contrário, $a_1 = 0$, a série contém somente potências pares de ξ.

A função $H(\xi)$ diverge para $\xi \to \infty$. Entretanto, as autofunções procuradas do oscilador harmônico possuem um termo assintótico que é uma exponencial decrescente:

$$\Psi(x) = e^{-\frac{\beta}{\alpha}x^2} f(x) \doteq e^{-\frac{\xi^2}{2}} H(\xi) \qquad (A4.6)$$

Esta função, porém, continua divergindo pois o efeito da exponencial não é suficiente para contrapesar o das potências infinitas de ξ. Para que a fun-

ção A4.6 seja uma função de onda aceitável, então é necessário que a série $H(\xi)$ *não seja infinita;* ou seja, é necessário truncar a série a partir de um certo termo v, fazendo com que o coeficiente do termo seguinte a_{v+2} seja zero, de modo que todos os seguintes $a_{v+4}, a_{v+6}, \ldots$ sejam zero também:

$$a_{v+2} = \frac{(\frac{\alpha}{\beta} - 2v - 1)}{(v+1)(v+2)} a_v = 0$$

ou

$$\frac{\alpha}{\beta} - 2v - 1 = 0$$

e

$$\alpha = (2v+1)\beta \qquad \text{(A4.7)}$$

Se n é par, a condição A4.7 trunca a série de potências pares a partir da potência v. Para eliminar também a série de potências impares, impõe-se $a_1=0$. Analogamente, se escolhermos v impar, será necessário impor $a_0=0$. Assim as funções de onda $\Psi(x)$ são caracterizadas por um número v, e se v for par ou impar elas conterão apenas potências pares ou impares de ξ, respectivamente.

Os polinômios

$$H_v(\xi) = \sum_n^v a_n \xi^n$$

são os polinômios de Hermite. Utilizando a eq. A4.7 a equação diferencial de Hermite (eq. A4.2) pode finalmente ser escrita na forma:

$$\frac{d^2 H_v(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\,H_v(\xi)}{d\xi} + 2v\,H_v(\xi) = 0$$

Os polinômios de Hermite formam um conjunto completo de funções no intervalo $-\infty<\xi<\infty$, e podem ser definidos através da fórmula de recorrência dos coeficientes (eq. A4.5). Substituindo α pelo seu valor, esta é:

$$a_{n+2} = -\frac{2(v-n)}{(n+1)(n+2)} a_n$$

Os dois primeiros coeficientes, a_0 e a_1 devem ser fixados *arbitrariamente*. Habitualmente estes são escolhidos da maneira seguinte:

$$a_0 = (-1)^{v/2} \frac{v!}{(\frac{v}{2})!}$$

e

$$a_1 = (-1)^{\frac{v-1}{2}} \frac{2v!}{(\frac{v-1}{2})!}$$

onde v é a ordem do polinômio $H_v(\xi)$.

Os primeiros polinômios de Hermite são:

$$H_0 = 1 \qquad\qquad H_3 = 8\xi^3-12\xi$$

$$H_1 = 2\xi \qquad\qquad H_4 = 16\xi^4-48\xi^2+12$$

$$H_2 = 4\xi^2-2 \qquad\qquad H_5 = 32\xi^5-160\xi^3+120\xi$$

Alternativamente, os polinômios de Hermite podem ser definidos utilizando a *fórmula de Rodrigues:*

$$H_v(\xi) = (-1)^v\, e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} (e^{-\xi^2})$$

ou ainda a partir da *função geradora*

$$S(\xi,s) = e^{\xi^2-(s-\xi)^2} = \sum_v \frac{H_v(\xi)}{v!} s^v$$

Outras relações úteis que podem ser deduzidas a partir da definição são:

(1) a relação de recorrência:

$$H_{v+1}(\xi) - 2\,\xi\, H_v(\xi) + 2_v\, H_{v-1}(\xi) = 0$$

(2) a relação diferencial

$$\frac{dH_v(\xi)}{d\xi} - 2vH_{v-1}(\xi) = 0$$

(3) a relação de ortonormalização

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_v(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}\, 2^v\, v! \qquad \text{se } v = m$$

$$= 0 \qquad \text{se } v \neq m$$

Note-se que a ortonormalização é feita com respeito à uma *função de peso,* $e^{-\xi^2}$.

APÊNDICE 5 - O LAPLACIANO EM COORDENADAS POLARES

Em coordenadas cartesianas o Laplaciano é definido como:

$$\nabla^2 = \vec{\nabla} . \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Para muitos problemas, é necessário expressar ∇^2 em função das coordenadas polares (r,θ,ϕ). A passagem das coordenadas cartesianas para as polares é feita através das seguintes relações:

$$x = r\ \text{sen}\theta\cos\phi$$
$$y = r\ \text{sen}\theta\text{sen}\phi$$
$$z = r\ \cos\phi$$
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$
$$\phi = \text{arc tg}\ y/x$$
$$\theta = \text{arc tg}\ \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}$$

e utilizando a regra da cadeia para diferenciação:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Assim temos:

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}\ \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(x^2+y^2)^{1/2}(-\frac{1}{z^2})}{1 + \frac{x^2+y^2}{z^2}} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{r\ \cos\theta}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{(r^2\text{sen}^2\theta\cos^2\phi + r^2\text{sen}^2\theta\text{sen}^2\phi)^{1/2}}{x^2+y^2+z^2}\frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta\ \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\text{sen}\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial}{\partial z}\right) = \left(\cos\theta\ \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\text{sen}\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\right)\left(\cos\theta\ \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\text{sen}\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}\right)$$

$$= \cos^2\theta\ \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \cos\theta\text{sen}\theta\left[-\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r}\frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}\right] - \frac{\text{sen}\theta}{r}\left[-\ \text{sen}\theta\ \frac{\partial}{\partial r} + \right.$$

$$+ \cos\theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial\theta}\Big] + \frac{\text{sen}\theta}{r^2}\Big[\cos\theta \frac{\partial}{\partial\theta} + \text{sen}\theta \frac{\partial^2}{\partial\theta^2}\Big]$$

$$= \cos^2\theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\text{sen}^2\theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{2\cos\theta\,\text{sen}\theta}{r^2}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\text{sen}^2\theta}{r}\frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\cos\theta\,\text{sen}\theta}{r}\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta}$$

Analogamente:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \text{sen}\theta\cos\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} - \frac{\text{sen}\phi}{r\,\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \text{sen}^2\theta\cos^2\phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2\theta\cos^2\phi}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\text{sen}^2\phi}{r^2\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} +$$

$$+ \left[\frac{\cos^2\theta\cos^2\phi}{r} + \frac{\text{sen}^2\phi}{r}\right]\frac{\partial}{\partial r} + \left[- \frac{2\text{sen}\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r^2} + \frac{\cos\theta\,\text{sen}^2\phi}{r^2\text{sen}\theta}\right]\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$+ \left[\frac{\cos\phi\,\text{sen}\phi}{r^2} + \frac{\cos^2\theta\cos\phi\,\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}^2\theta} + \frac{\text{sen}\phi\cos\phi}{r^2\text{sen}^2\theta}\right]\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$- \frac{2\text{sen}\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta} + \frac{2\cos\phi\,\text{sen}\phi}{r}\frac{\partial^2}{\partial r\partial\phi} - \frac{2\cos\theta\cos\phi\,\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \text{sen}\theta\,\text{sen}\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\,\text{sen}\phi}{r}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{\cos\phi}{r\,\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \text{sen}^2\theta\,\text{sen}^2\phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2\theta\,\text{sen}^2\phi}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{\cos^2\phi}{r^2\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} +$$

$$+ \left[\frac{\cos^2\theta\,\text{sen}^2\phi}{r} + \frac{\cos^2\phi}{r}\right]\frac{\partial}{\partial r} + \left[- \frac{2\text{sen}\theta\cos\theta\,\text{sen}^2\phi}{r^2} + \frac{\cos\theta\cos^2\phi}{r^2\text{sen}\theta}\right]\frac{\partial}{\partial\theta}$$

$$+ \left[- \frac{\text{sen}\phi\cos\phi}{r^2} - \frac{\cos^2\theta\cos\phi\,\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}^2\theta} - \frac{\cos\phi\,\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}^2\theta}\right]\frac{\partial}{\partial\phi}$$

$$+ \frac{2\text{sen}\theta\cos\theta\,\text{sen}^2\phi}{r}\frac{\partial^2}{\partial r\partial\theta} + \frac{2\text{sen}\phi\cos\phi}{r}\frac{\partial^2}{\partial r\partial\phi} + \frac{2\cos\theta\cos\phi\,\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}\theta}\frac{\partial^2}{\partial\theta\partial\phi}$$

Juntando as expressões para as derivadas segundas e arrumando:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r^2\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial\theta^2} + \frac{1}{r^2\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

que pode ser escrito como

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2 \frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\text{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\text{sen}^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

Esta é a expressão geral para o Laplaciano em coordenadas polares.

tendo-se apenas os butadienos cis e trans I e II

I II

e *nunca*, os III, IV, V, VI:

III IV V VI

Este fenômeno não pode ser explicado por estereoquímica, desde que, no caso do cis-butadieno é evidente que a forma III deveria ter menos impedimento estérico; também não pode-se considerar efeitos de atração coulombicas, pois X pode ser qualquer grupo ($-CH_3$, -COOH, etc). A explicação deve ser achada na simetria e pode ser facilmente deduzida de uma análise dos OF's dos dois sistemas.

Este caso é um pouco diferente dos anteriores pois envolve apenas a transformação do HOMO do butadieno num orbital σ que ligue os dois carbonos terminais. A forma do HOMO do butadieno já foi obtida no Cap. XI. A ciclização (recobrimento positivo na região entre os carbonos terminais) pode ser conseguida girando os orbitais atômicos dos carbonos terminais ambos na mesma direção:

Esta é uma ciclização *conrotatória*. Entretanto, se a ciclização é efetuada num processo fotoquímico, pode-se supor que um dos elétrons do butadieno se encontra no primeiro nível excitado, de modo que o HOMO, neste caso, é o orbital ψ_3 do butadieno:

e a ciclização é *disrotatória*. Uma consequência importante destes dois modos de ciclização é que os produtos que podem ser obtidos para butadieno substituido são diferentes segundo que a reação seja feita termicamente ou fotoquímicamente:

fotoquímica ⇄ térmica ⇄

R R R R R R

como se observa experimentalmente.

6 - A CONSERVAÇÃO DA SIMETRIA ORBITAL: *Regras de Woodward-Hoffmann*

A teoria dos orbitais de fronteira pode ser considerada como uma simplificação de uma teoria mais geral, na qual se consideram não apenas os orbitais de fronteira, mas também todos os outros orbitais moleculares, já que é normal esperar que haja mudanças nestes durante as reações químicas. A teoria geral baseia-se no princípio de que as reações ocorrem rapidamente quando existe congruência entre as características de simetria dos orbitais moleculares de reagentes e produtos; caso contrário, elas não ocorrem ou o fazem com dificuldade. Este princípio, devido a R.B. Woodward e R. Hoffmann [17] pode ser enunciado como: *em reações orquestradas a simetria orbital se conserva*. O êxito obtido por esta simples regra na predição e explicação de reações químicas é impressionante; a sua aplicação requer a determinação dos orbitais moleculares, mas frequentemente é necessário apenas fazer um estudo qualitativo das suas formas e simetrias. Parece *não haver exceções* à regra, quando aplicada corretamente:

i) A reação deve ter uma etapa determinante da velocidade que seja um processo orquestrado: este é um processo pelo qual os reagentes se ligam e se transformam nos produtos *num só encontro* progressivo, sem intermediários.

ii) Durante *todo* o processo, um ou mais elementos de simetria do siste

ma total devem se conservar.

Na prática, a segunda regra não precisa ser rigorosamente obedecida. Pequenas variações devidas à mudança nalgum substituinte, por exemplo, não afetam muito a validade das regras de seleção.

As reações pericíclicas constituem os exemplos clássicos de aplicação das regras de Woodward-Hoffmann. Consideremos a mais simples de todas, que é a dimerização do etileno:

e imaginemos que as duas moléculas se aproximam uma da outra em planos paralelos (Fig. 12.10). Nesta reação os quatro orbitais p_z dos carbonos se

Fig. 12.10 - *Aproximação paralela de duas moléculas de etileno.*

transformam em quatros orbitais σ para formar o ciclobutano. Quanto às ligações C-H e as ligações C-C dos dois etilenos, não precisam ser consideradas porque suas simetrias *em relação ao sistema total* permanecem inalteradas durante a reação.

Representemos agora, num mesmo diagrama (Fig. 12.14), as energias orbitais π do etileno, à esquerda, e as energias σ formadas pelos mesmos orbitais atômicos no ciclobutano, à direita. Escolhida uma determinada geometria de aproximação (neste caso, a da Fig. 12.10), conectam-se os níveis da esquerda com os da direita de igual simetria *em relação ao sistema total*. A figura obtida chama-se *diagrama de correlação molecular*, e fornece informação valiosa à respeito da região do estado de transição da reação.

O sistema têm dois planos de simetria bem evidentes: σ e σ' (Fig. 12.10). Para que os orbitais moleculares das moléculas separadas sejam simétricos (S) ou antisimétricos (A) em relação ao plano σ é necessário combiná-los para formar orbitais de grupo: com efeito, os orbitais π_1 e π_2, por exemplo, das moléculas 1 e 2 não têm simetria em relação ao plano σ_v' (Fig. 12.11); as combinações $\pi_1+\pi_2$ e $\pi_1-\pi_2$ são respectivamente, simétrica e

Fig. 12.11 - *Orbitais π das duas moléculas de etileno, representados no plano dos quatro carbonos.*

antisimetrica em relação a σ' (Fig. 12.12). Analogamente, π_1^* e π_2^* devem ser combinados em $\pi_1^*+\pi_2^*$ e $\pi_1^*-\pi_2^*$.

Fig. 12.12 - *Orbitais de grupo para o sistema de duas moléculas de etileno*

Os quatros orbitais de grupo obtidos podem ainda ser classificados pelas suas simetrias em relação ao plano σ. Assim:

	σ	σ'
g_1	S	S
g_3	A	S
g_2	S	A
g_4	A	A

A seguir, o mesmo deve ser feito para o ciclobutano. Novamente, devem se combinar os orbitais σ_1 e σ_2 correspondentes à cada ligação para formar orbitais de grupo g_5, g_6, g_7 e g_8 (Fig. 12.13).

Fig. 12.13 - *Orbitais de grupo para o ciclobutano. As simetrias estão indicadas na figura.*

Finalmente, os orbitais são arrumados por ordem de energia crescente e traça-se o diagrama da correlação (Fig. 12.14). O interessante é a interpretação muito simples deste diagrama. Duas moléculas de etileno nos seus esta-

Fig. 12.14 - *Diagrama de correlação molecular para a reação de dimerização do etileno.*

dos fundamentais não podem se combinar numa reação orquestrada para dar ciclobutano no seu estado fundamental, se a geometria é a da Fig. 12.10. Observa-se que a energia de ativação é muito grande para a reação térmica: se bem o orbital g_5 está um pouco mais baixo que o g_1, o orbital g_7 está muito mais alto que o g_2. Entretanto, se um dos elétrons de uma das moléculas de

etileno está no orbital molecular excitado g_3 (este elétron pode ser promovido, por exemplo, fotoquimicamente), verifica-se, do diagrama, que não há barreira de ativação imposta pela simetria.

Muita informação adicional pode ainda ser obtida facilmente, traçando-se o diagrama de correlação de estados eletrônicos. Para isso, porém, é necessário ter-se maiores conhecimentos de teoria de grupos; referimo-nos aos excelentes textos especializados [17].

REFERÊNCIAS

1 - J.A. Pople, "Theoretical Models for Chemistry" em *Energy, Structure and Reactivity*, editado por D.W. Smith e W.B. McRae (John Wiley and Sons, New York, 1973).

2 - M.J.S. Dewar. Science 187, 1037 (1975).

3 - H.F. Schaefer III, *The Electronic Structure of Atoms and Molecules: A Survey of Rigorous Quantum Mechanical Results* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1972), H.F.Schaefer III, Chem. in Britain, 227 (1975)

4 - E. Clementi, J. Mehl e W. von Niessen, J. Chem. Phys, 54, 508 (1971).

5 - K.F. Freed, "Completely Ab-Initio Justification of Purely Semi-Empirical Theories" em *Energy, Structure and Reactivity*, editado por D.W. Smith e W.B. McRae (John Wiley and Sons, New York, 1973).

6 - R. Hoffmann, J Chem. Phys. 39. 1397 (1963).

7 - Ver, por exemplo, a sub-rotina HARMTR do método CNDO no livro de J.A. Pople e D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (Mc Graw-Hill, New York, 1970).

8 - H.A. Skinner e H.O. Pritchard, Trans. Faraday Soc. 49, 1254 (1953); Chem. Rev. 55, 745 (1955).

9 - L.C.Allen e J.D. Russell, J. Chem. Phys. 46. 1029 (1967).

10 - L.B. Kier, *Molecular Orbital Theory in Drug Research* (Academic Press, New York, 1971).

11 - F. Peradejordi, em *Aspects de la Chimie Quantique Contemporaine*, ed. R. Daudel e A. Pullmann (Editions du CNRS, Paris, 1971).

12 - A. Korolkovas, Rev. Paul. Med. 81, 105 (1973).

13 - A. Korolkovas, *Fundamentos de Farmacologia Molecular* (EDART - USP, São Paulo, 1970).

14 - C.F. Bender, S.V. O'Neil, P.K. Pearson e H.F. Schaefer, Science 176, 1412 (1972).

15 - Para uma introdução mais detalhada e referências, ver por exemplo, J.D. Bradley e G. C. Gerrans, J. Chem. Ed. 50, 463 (1973).

16 - K. Fukui, T. Yonezawa, H. Shingu, J. Chem. Phys. 20, 722 (1952). Para maiores detalhes ver por exemplo, T.L. Gilchriste e R.C. Storr, *Organic reactions and orbital symmetry* (Cambridge Univer. Press, Cambridge, 1972).

17 - F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (Wiley-Interscience, New York, 1971).

APÊNDICE I - CONSTANTES FÍSICAS E FATORES DE CONVERSÃO

Na Tabela A1.1 damos os valores de algumas constantes físicas, segundo as recomendações de B.N. Taylor, W.H. Parker e D.N. Langenberg, Rev. Mod. Phys. 41, 375 (1969).

TABELA A1.1

Valores recomendados para algumas constantes físicas. (Os números entre parenteses são incertezas nos últimos algarismos do valor reportado.)

Constante	Símbolo	Valor	Unidades
Velocidade da luz	c	2,9979250(10)	10^{10} cm seg^{-1}
Constante estrutura hiperfina	α	7,297351(11) $X10^{-3}$	
	α^{-1}	137,03602(21)	
Carga do elétron	e	4,803250(21)	10^{-10} ues
		1,6021917(70)	10^{-20} coul
Constante de Planck	h	6,626196(50)	10^{-27} erg seg
	$\hbar = h/2\pi$	1,0545919(80)	10^{-27} erg seg
Número de Avogadro	N	6,022169(40)	10^{23} mol^{-1}
Unidade atômica de massa	uam	1,660531	10^{-24} g
Massa do elétron	m_e	5,485930(34)	10^{-4} uam
Massa do proton	M_p	1,00727661(8)	uam
Massa do neutron	M_n	1,00866520(10)	uam
Constante de Faraday	F	9,648670(54)	10^{3} uem mol^{-1}
Constante de Rydberg	R_∞	1,09737312(11)	10^{5} cm^{-1}
Raio de Bohr	a_0	5,2917715(81)	10^{-9} cm
Magneton de Bohr	μ_B	9,274096(65)	10^{-21} erg G^{-1}
Constante de Boltzmann	k	1,380622	10^{-16} erg K^{-1}

Os fatores de conversão para a energia de hartrees à outras unidades são:

$$
\begin{aligned}
1 \text{ hartree} &= 27{,}211652(90) \text{ eV} \\
&= 4{,}359828(34) \times 10^{-11} \text{erg} \\
&= 6{,}27560(3) \times 10^{2} \text{ kcal mol}^{-1} \\
&= 6{,}5796846(22) \times 10^{15} \text{ H}_z \\
&= 2{,}19474624(22) \times 10^{5} \text{ cm}^{-1} \\
&= 3{,}15787(14) \times 10^{+5} \text{ K}
\end{aligned}
$$

APÊNDICE 2 - FÓRMULAS ÚTEIS E TABELA DE INTEGRAIS

1 - ALGUMAS FORMULAS ÚTEIS

Fórmula de Euler:

$$e^{ix} = \cos x + i\, \text{sen} x$$

Relações trigonométricas:

$$\text{sen}(x \pm y) = \text{sen}x\cos y \pm \cos x\,\text{sen}y$$

$$\cos(x \pm y) = \cos x\cos y \mp \text{sen}x\,\text{sen}y$$

$$\text{sen}2x = 2\,\text{sen}x\cos x$$

$$\cos 2x = \cos^2 x - \text{sen}^2 x$$

$$\text{sen}^2 x - \text{sen}^2 y = \text{sen}(x+y)\,.\,\text{sen}(x-y)$$

$$\cos^2 x - \cos^2 y = -\text{sen}(x+y)\,.\,\text{sen}(x-y)$$

$$\cos^2 x - \text{sen}^2 y = \cos(x+y)\,.\,\cos(x-y)$$

2 - SÉRIES

Série do binomio:

$$(x+y)^n = x^n + nx^{n-1}y + \frac{n(n-1)}{2!}x^{n-2}y^2 + \frac{n(n-1)(n-2)}{3!}x^{n-3}y^3 + \dots \quad (y^2 < x^2)$$

Série de Taylor:

$$f(x+a) = f(a) + xf'(a) + \frac{x^2}{2!}f''(a) + \dots$$

Série de MacLaurin:

$$f(x) = f(0) + xf'(0) + \frac{x^2}{2!}f''(0) + \dots$$

Exponencial:

$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

Série Logaritmica:

$$\ell n\ x = \frac{x-1}{x} + \frac{1}{2}\left(\frac{x-1}{x}\right)^2 + \frac{1}{3}\left(\frac{x-1}{x}\right)^3 + \dots \quad (x > \frac{1}{2})$$

$$\ell n\ x = (x-1) - \frac{1}{2}(x-1)^2 + \frac{1}{3}(x-1)^3 \dots \quad (0 < x < 2)$$

$$\ell n\ x = 2\left[\frac{x-1}{x+1} + \frac{1}{3}\left(\frac{x-1}{x+1}\right)^3 + \frac{1}{5}\left(\frac{x-1}{x+1}\right)^5 + \dots\right] \quad (x>0)$$

$$\ell n\ (1+x) = x - \frac{1}{2}x^2 + \frac{1}{3}x^3 - \frac{1}{4}x^4 + \dots \qquad -1 < x < 1$$

Série Trigonometrica

$$\text{sen}x = x - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^5}{5!} - \frac{x^7}{7!} + \dots$$

$$\cos x = 1 - \frac{x^2}{2!} + \frac{x^4}{4!} - \frac{x^6}{6!} + \dots$$

3 - DIFERENCIAIS

$$d\left(\frac{u}{v}\right) = \frac{vdu - udv}{v^2}$$

$$d(e^u) = e^u du$$

$$d(\ell n\ u) = \frac{1}{u}\,du$$

$$d\ \text{sen}u = \cos u\ du$$

$$d\ \cos u = -\text{sen}u\ du$$

$$d\ \tan u = \sec^2 u\ du$$

$$d\left(\frac{1}{\text{sen}u}\right) = \frac{1}{\sqrt{1-u^2}}\,du$$

4 - INTEGRAIS INDEFINIDAS

1. $\int \text{sen}x dx = -\cos x$

2. $\int \cos x dx = \text{sen}x$

3. $\int \tan x dx = -\log \cos x$

4. $\int sen^2 x dx = -\frac{1}{2} \cos x sen x + \frac{1}{2} x = \frac{1}{2} x - \frac{1}{4} sen\ 2x$

* 5. $\int sen^n x dx = -\frac{sen^{n-1} x \cos x}{n} + \frac{n-1}{n} \int sen^{n-2} x dx$ (n int. pos.)

6. $\int \cos^2 x dx = \frac{1}{2} sen x \cos x + \frac{1}{2} x = \frac{1}{2} x + \frac{1}{4} sen\ 2x$

*7. $\int \cos^n x dx = \frac{1}{n} \cos^{n-1} x sen x + \frac{n-1}{n} \int \cos^{n-2} x\ dx$

8. $\int sen mx sen nx dx = \frac{sen(m-n)x}{2(m-n)} - \frac{sen(m+n)x}{2(m+n)}$, $\{m^2 \neq n^2\}$

9. $\int x\ sen^2 x dx = \frac{x^2}{4} - \frac{x\ sen 2x}{4} - \frac{\cos 2x}{8}$

10. $\int \cos mx \cos nx dx = \frac{sen(m-n)x}{2(m-n)} + \frac{sen(m+n)x}{2(m+n)}$, $\{m^2 \neq n^2\}$

11. $\int x \cos^2 x dx = \frac{x^2}{4} + \frac{x\ sen 2x}{4} + \frac{\cos 2x}{8}$

12. $\int sen x \cos x dx = \frac{1}{2} sen^2 x$

13. $\int sen\ mx \cos\ nx\ dx = -\frac{\cos(m-n)x}{2(m-n)} - \frac{\cos(m+n)x}{2(m+n)}$

14. $\int \cos^m x sen^n x dx = \frac{\cos^{m-1} x sen^{n+1} x}{m+n} + \frac{m-1}{m+n} \int \cos^{m-2} x sen^n x dx$

15. $\int x^m sen x dx = -x^m \cos x + m \int x^{m-1} \cos x dx$

16. $\int x^m \cos x dx = x^m sen x - m \int x^{m-1} sen x dx$ (m positivo)

17. $\int \log x dx = x \log x - x$

18. $\int e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a}$

19. $\int x\ e^{ax} dx = \frac{e^{ax}}{a^2} (ax-1)$

20. $\int x^m e^{ax} dx = \frac{x^m e^{ax}}{a} - \frac{m}{a} \int x^{m-1} e^{ax} dx$ (m positivo)

5 - *INTEGRAIS DEFINIDAS*

1. $\int_0^{\pi/2} \text{sen}^n x dx = \int_0^{\pi/2} \cos^n x dx$

$$= \frac{1 \,.\, 3 \,.\, 5 \ldots (n-1)}{2 \,.\, 4 \,.\, 6 \ldots (n)} \left(\frac{\pi}{2}\right) \qquad \text{(n par)}$$

$$= \frac{2 \,.\, 3 \,.\, 4 \ldots (n-1)}{1 \,.\, 3 \,.\, 5 \,.\, 7 \ldots n} \qquad \text{(n ímpar)}$$

2. $\int_0^{\infty} \frac{\text{sen } mx dx}{x} = \frac{\pi}{2}$, se $m > 0$; 0, se $m=0$; $-\frac{\pi}{2}$, se $m < 0$.

3. $\int_0^{\infty} \frac{\cos x dx}{x} = \infty$

4. $\int_0^{\infty} \frac{\tan x dx}{x} = \frac{\pi}{2}$

5. $\int_0^{\pi} \text{sen } mx . \text{sen } nx dx = \int_0^{\pi} \cos mx . \cos nx dx = 0$ $(m \neq n)$

6. $\int_0^{\infty} \frac{\text{sen} x \cos mx dx}{x} = 0$, se $m < -1$ ou $m > 1$

$$= \frac{\pi}{4} \text{ se } m = \pm 1;$$

$$= \frac{\pi}{2} \text{ se } -1 < m < 1$$

7. $\int_0^{\pi} \text{sen}^2 mx dx = \int_0^{\pi} \cos^2 mx dx = \frac{\pi}{2}$

8. $\int_0^{\infty} \frac{\text{sen}^2 x dx}{x^2} = \frac{\pi}{2}$

9. $\int_0^{\infty} e^{-ax} dx = \frac{1}{a}$ $(a>0)$

10. $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx = \frac{n!}{a^{n+1}}$ $(a>0)$

11. $\int_0^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{1}{2a} \sqrt{\pi}$ $(a>0)$

12. $\int_0^{\infty} x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1 \,.\, 3 \,.\, 5 \ldots (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

13. $\int_0^\infty x\ e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}$

14. $\int_0^\infty x^{2n} e^{-ax^2} dx = \frac{1\ .\ 3\ .\ 5\ \ldots\ (2n-1)}{2^{n+1} a^n} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$

15. $\int_0^\infty e^{-ax} \cos mx dx = \frac{a}{a^2+m^2},$ (a>0)

16. $\int_0^\infty e^{-ax} \operatorname{sen} mx dx = \frac{m}{a^2+m^2},$ (a>0)

1 - COORDENADAS CARTESIANAS

Um ponto $P(x,y,z)$ no *espaço cartesiano* é representado pelas distâncias à três eixos de coordenadas, x,y, e z, mútuamente perpendiculares (Fig.A3.1).

Fig. A3.1 - *Sistema cartesiano de coordenadas.*

O elemento de volume é:

$$d\tau = dxdydz$$

e os limites de integração que incluem todo o espaço são:

$$-\infty \leqslant x \leqslant +\infty$$

$$-\infty < y \leqslant +\infty$$

$$-\infty < z < +\infty$$

O operador de Laplace em coordenadas cartesianas é:

$$\nabla^2 = \vec{\nabla}\cdot\vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Outros sistemas de coordenadas são definidos convenientemente em têrmos das coordenadas cartesianas.

2 - COORDENADAS POLARES ESFÉRICAS

Um ponto $P(r,\theta,\phi)$ é representado por uma distância r e dois ângulos θ e ϕ (Fig. A3.2). A coordenada r é o comprimento do segmento $\overline{OP}$. O ângulo

Fig. A3.2 - *Sistema de coordenadas polares*

θ, ou *ângulo polar*, é o ângulo entre o eixo z e $\overline{OP}$. O ângulo φ, ou *ângulo azimutal*, é o ângulo entre o eixo x e a projeção de $\overline{OP}$ no plano xy. Da Fig. A3.2 deduzem-se as seguintes relações:

$$x = r\,\mathrm{sen}\theta\cos\phi$$

$$y = r\,\mathrm{sen}\theta\,\mathrm{sen}\phi$$

$$z = r\cos\theta$$

$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$\phi = \mathrm{arctg}\,\frac{y}{x}$$

$$\theta = \mathrm{arctg}\,\frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}$$

O elemento de volume é

$$d\tau = r^2\mathrm{sen}\theta d\tau d\theta d\phi$$

Os limites de integração são:

$$0 \leqslant r \leqslant \infty$$

$$0 \leqslant \theta \leqslant \pi$$

$$0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi$$

O operador Laplace é (Apêndice 5):

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\mathrm{sen}\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\mathrm{sen}\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\mathrm{sen}^2\theta}\frac{\partial}{\partial\phi^2}$$

3 - *COORDENADAS POLARES CILÍNDRICAS*

Em coordenadas cilíndricas, a localização de um ponto $P(\rho,\phi,z)$ é dada por duas distâncias e um ângulo (Fig. A3.3): a coordenada z, o comprimento ρ

Fig. A3.3 - *Coordenadas polares cilíndricas.*

da projeção do segmento $\overline{OP}$ no plano xy, e o ângulo ϕ, o mesmo que em coordenadas polares esféricas. As seguintes relações são obtidas:

$$x = \rho \cos\phi$$

$$y = \rho \operatorname{sen}\phi$$

$$z = z$$

$$\rho = \sqrt{x^2+y^2}$$

$$\phi = \operatorname{arctg} \frac{y}{x} = \operatorname{arc\,sen} \frac{y}{\rho}$$

O elemento de volume é:

$$d\tau = \rho d\rho \, d\phi dz$$

Os limites de integração são

$$0 \leq \rho \leq \infty$$

$$0 \leq \phi \leq 2\pi$$

$$-\infty \leq z \leq +\infty$$

O operador Laplace é:

$$\nabla^2 = \frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial}{\partial\rho}\right) + \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

4 - COORDENADAS ELÍPTICAS

As coordenadas elípticas são usadas para problemas envolvendo dois centros, A e B, separados por uma distência fixa R (Fig. A3.4). Os segmentos $\overline{AP}$ e $\overline{BP}$ definem um plano, e o ângulo formado por este plano com o plano xy

Fig. A3.4 - *Coordenadas elípticas.*

é o ângulo ϕ. As coordenadas elípticas ξ e η são definidas como:

$$\xi = \frac{r_A + r_B}{R}$$

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R}$$

ϕ = ângulo entre o plano definido por r_A e r_B e o plano xz.

As superfícies de ξ constante definem elipsóides de revolução tendo como focos os pontos A e B. As superfícies de η constante definem parabolóides de revolução ao redor do eixo z.

As equações que expressam x,y e z em termos de ξ,η e ϕ são:

$$x = \frac{R}{2} (\xi^2-1)^{1/2}(1-\eta^2)^{1/2}\cos\phi$$

$$y = \frac{R}{2} (\xi^2-1)^{1/2}(1-\eta^2)^{1/2}\operatorname{sen}\phi$$

$$z = \frac{R}{2} \xi\eta$$

O elemento de volume é:

$$d\tau' = \frac{R^3}{8} (\xi^2-\eta^2)\, d\xi d\eta d\phi$$

Os limites de integração das coordenadas elípticas, são:

$$1 \leqslant \xi \leqslant \infty$$

$$-1 \leqslant \eta \leqslant +1$$

$$0 \leqslant \phi \leqslant 2\pi$$

O operador de Laplace é:

$$\nabla^2 = \frac{4}{R^2(\xi^2-\eta^2)} \left[\frac{\partial}{\partial \xi} \left\{(\xi^2-1) \frac{\partial}{\partial \eta}\right\} + \frac{\partial}{\partial \eta} \left\{(1-\eta^2) \frac{\partial}{\partial \eta}\right\} + \frac{\xi^2-\eta^2}{(\xi^2-1)(1-\eta^2)} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right]$$

APÊNDICE 4 - A EQUAÇÃO DIFERENCIAL DE HERMITE

Após a separação da solução assintótica, a equação diferencial para o oscilador harmônico se transforma em (Cap. IV):

$$f'' - 2\beta x\, f' + (\alpha - \beta) f = 0 \tag{A4.1}$$

onde α e β são constantes. Para resolver esta equação é conveniente introduzir uma nova variável:

$$\xi = \sqrt{\beta}\, x$$

e substituir a função f(x) por

$$H(\xi) = f(x)$$

Assim, as derivadas com respeito a x são:

$$f' = \frac{df(x)}{dx} = \frac{d\, f(x)}{d\xi}\frac{d\xi}{dx} = \sqrt{\beta}\,\frac{d\, H(\xi)}{d\xi} = \sqrt{\beta}\, H'(\xi)$$

e

$$f''(x) = \beta H''(\xi)$$

A eq. (A4.1) se transforma em:

$$H''(\xi) - 2\,\xi\, H'(\xi) + \left(\frac{\alpha}{\beta} - 1\right) H(\xi) = 0 \tag{A4.2}$$

que é a *equação de Hermite*.

A função $H(\xi)$ pode ser expandida em um polinômio em ξ:

$$H(\xi) = a_0 + a_1\xi + a_2\xi^2 + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} a_n\, \xi^n$$

cujas derivadas são:

$$H'(\xi) = a_1 + 2a_2\xi + 3a_3\xi^2 + \ldots = \sum_{n=1}^{\infty} n a_n \xi^{n-1}$$

$$H''(\xi) = 2a_2 + 6a_3\xi + \ldots = \sum_{n=2}^{\infty} n(n-1) a_n \xi^{n-2}$$

e substituindo na eq. A4.2, temos:

$$\sum_{n=2}^{\infty} n(n-1)a_n\xi^{n-2} - 2\xi \sum_{n=1}^{\infty} n\, a_n\xi^{n-1} + (\frac{\alpha}{\beta} - 1) \sum_{n=0}^{\infty} a_n\, \xi^n = 0 \qquad \text{(A4.3)}$$

Agrupemos os termos de igual potencia em ξ:

$$\left[2a_2+(\frac{\alpha}{\beta} - 1)a_0\right] + \left[6a_3-2a_1+(\frac{\alpha}{\beta} - 1)a_1\right]\xi + \left[12a_4-4a_2+(\frac{\alpha}{\beta} - 1)a_2\right]\xi^2+\ldots=0$$

Para que esta equação seja verdadeira para todo valor da variável ξ, o coeficiente de cada potência de ξ deve ser nulo. Assim:

$$\begin{aligned} 2a_2 + (\frac{\alpha}{\beta} - 1)a_0 &= 0 \\ 6a_3 + (\frac{\alpha}{\beta} - 3)a_1 &= 0 \\ 12a_4 + (\frac{\alpha}{\beta} - 5)a_2 &= 0 \\ &\vdots \end{aligned} \qquad \text{(A4.4)}$$

Verifica-se facilmente que as relações A4.4 podem ser escritas na forma geral:

$$(n+2)(n+1)a_{n+2} + (\frac{\alpha}{\beta} - 2n-1)a_n = 0$$

ou ainda:

$$a_{n+2} = - \frac{\frac{\alpha}{\beta} - 2n-1}{(n+1)(n+2)}\, a_n \qquad \text{(A4.5)}$$

Esta expressão é uma *fórmula de recorrência*. Permite calcular sucessivamente os coeficientes $a_2, a_3, a_4\ldots$ em termo de a_0 e a_1, que são arbitrários. Se $a_0 = 0$, a série contém somente potências ímpares de ξ; se, pelo contrário, $a_1 = 0$, a série contém somente potências pares de ξ.

A função $H(\xi)$ diverge para $\xi \to \infty$. Entretanto, as autofunções procuradas do oscilador harmônico possuem um termo assintótico que é uma exponencial decrescente:

$$\Psi(x) = e^{-\frac{\beta}{\alpha}x^2} f(x) \doteq e^{-\frac{\xi^2}{2}} H(\xi) \qquad \text{(A4.6)}$$

Esta função, porém, continua divergindo pois o efeito da exponencial não é suficiente para contrapesar o das potências infinitas de ξ. Para que a fun-

ção A4.6 seja uma função de onda aceitável, então é necessário que a série $H(\xi)$ *não seja infinita;* ou seja, é necessário truncar a série a partir de um certo termo v, fazendo com que o coeficiente do termo seguinte a_{v+2} seja zero, de modo que todos os seguintes $a_{v+4}, a_{v+6}, \ldots$ sejam zero também:

$$a_{v+2} = \frac{(\frac{\alpha}{\beta} - 2v-1)}{(v+1)(v+2)} a_v = 0$$

ou

$$\frac{\alpha}{\beta} - 2v-1 = 0$$

e

$$\alpha = (2v+1)\beta \qquad \text{(A4.7)}$$

Se n é par, a condição A4.7 trunca a série de potências pares a partir da potência v. Para eliminar também a série de potências impares, impõe-se $a_1=0$. Analogamente, se escolhermos v impar, será necessário impor $a_0=0$. Assim as funções de onda $\Psi(x)$ são caracterizadas por um número v, e se v for par ou impar elas conterão apenas potências pares ou impares de ξ, respectivamente.

Os polinômios

$$H_v(\xi) = \sum_n^v a_n \xi^n$$

são os polinômios de Hermite. Utilizando a eq. A4.7 a equação diferencial de Hermite (eq. A4.2) pode finalmente ser escrita na forma:

$$\frac{d^2 H_v(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d\,H_v(\xi)}{d\xi} + 2v\,H_v(\xi) = 0$$

Os polinômios de Hermite formam um conjunto completo de funções no intervalo $-\infty<\xi<\infty$, e podem ser definidos através da fórmula de recorrência dos coeficientes (eq. A4.5). Substituindo α pelo seu valor, esta é:

$$a_{n+2} = -\frac{2(v-n)}{(n+1)(n+2)} a_n$$

Os dois primeiros coeficientes, a_0 e a_1 devem ser fixados *arbitrariamente.* Habitualmente estes são escolhidos da maneira seguinte:

$$a_0 = (-1)^{v/2} \frac{v!}{(\frac{v}{2})!}$$

e

$$a_1 = (-1)^{\frac{v-1}{2}} \frac{2v!}{(\frac{v-1}{2})!}$$

onde v é a ordem do polinômio $H_v(\xi)$.

Os primeiros polinômios de Hermite são:

$$H_0 = 1 \qquad\qquad H_3 = 8\xi^3-12\xi$$

$$H_1 = 2\xi \qquad\qquad H_4 = 16\xi^4-48\xi^2+12$$

$$H_2 = 4\xi^2-2 \qquad\qquad H_5 = 32\xi^5-160\xi^3+120\xi$$

Alternativamente, os polinômios de Hermite podem ser definidos utilizando a *fórmula de Rodrigues:*

$$H_v(\xi) = (-1)^v \, e^{\xi^2} \frac{d^v}{d\xi^v} (e^{-\xi^2})$$

ou ainda a partir da *função geradora*

$$S(\xi,s) = e^{\xi^2-(s-\xi)^2} = \sum_v \frac{H_v(\xi)}{v!} s^v$$

Outras relações úteis que podem ser deduzidas a partir da definição são:

(1) a relação de recorrência:

$$H_{v+1}(\xi) - 2\,\xi\, H_v(\xi) + 2_v\, H_{v-1}(\xi) = 0$$

(2) a relação diferencial

$$\frac{dH_v(\xi)}{d\xi} - 2vH_{v-1}(\xi) = 0$$

(3) a relação de ortonormalização

$$\int_{-\infty}^{+\infty} H_v(\xi)H_m(\xi)e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}\, 2^v \, v! \qquad \text{se } v = m$$

$$= 0 \qquad \text{se } v \neq m$$

Note-se que a ortonormalização é feita com respeito à uma *função de peso*, $e^{-\xi^2}$.

APÊNDICE 5 - O LAPLACIANO EM COORDENADAS POLARES

Em coordenadas cartesianas o Laplaciano é definido como:

$$\nabla^2 = \vec{\nabla} . \vec{\nabla} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

Para muitos problemas, é necessário expressar ∇^2 em função das coordenadas polares (r,θ,ϕ). A passagem das coordenadas cartesianas para as polares é feita através das seguintes relações:

$$x = r \operatorname{sen}\theta\cos\phi$$
$$y = r \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi$$
$$z = r \cos\phi$$
$$r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$
$$\phi = \operatorname{arc\,tg} y/x$$
$$\theta = \operatorname{arc\,tg} \frac{\sqrt{x^2+y^2}}{z}$$

e utilizando a regra da cadeia para diferenciação:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \frac{\partial r}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial r}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial z} \cdot \frac{\partial}{\partial \phi}$$

Assim temos:

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{1/2}} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{(x^2+y^2)^{1/2}(-\frac{1}{z^2})}{1 + \frac{x^2+y^2}{z^2}} \cdot \frac{\partial}{\partial \theta}$$

ou

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{r \cos\theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{(r^2\operatorname{sen}^2\theta\cos^2\phi + r^2\operatorname{sen}^2\theta\operatorname{sen}^2\phi)^{1/2}}{x^2+y^2+z^2} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen}\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial}{\partial z} (\frac{\partial}{\partial z}) = (\cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen}\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta})(\cos\theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\operatorname{sen}\theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta})$$

$$= \cos^2\theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} - \cos\theta\operatorname{sen}\theta\left[- \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}\right] - \frac{\operatorname{sen}\theta}{r}\left[- \operatorname{sen}\theta \frac{\partial}{\partial r} + \right.$$

$$+ \cos\theta \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}\Big] + \frac{\text{sen}\theta}{r^2}\Big[\cos\theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \text{sen}\theta \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\Big]$$

$$= \cos^2\theta \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\text{sen}^2\theta}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{2\cos\theta\text{sen}\theta}{r^2} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\text{sen}^2\theta}{r} \frac{\partial}{\partial r} - \frac{2\cos\theta\text{sen}\theta}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta}$$

Analogamente:

$$\frac{\partial}{\partial x} = \text{sen}\theta\cos\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\text{sen}\phi}{r\ \text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} = \text{sen}^2\theta\cos^2\phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2\theta\cos^2\phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\text{sen}^2\phi}{r^2\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} +$$

$$+ \left[\frac{\cos^2\theta\cos^2\phi}{r} + \frac{\text{sen}^2\phi}{r}\right]\frac{\partial}{\partial r} + \left[- \frac{2\text{sen}\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r^2} + \frac{\cos\theta\text{sen}^2\phi}{r^2\text{sen}\theta}\right]\frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$+ \left[\frac{\cos\phi\text{sen}\phi}{r^2} + \frac{\cos^2\theta\cos\phi\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}^2\theta} + \frac{\text{sen}\phi\cos\phi}{r^2\text{sen}^2\theta}\right]\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$- \frac{2\text{sen}\theta\cos\theta\cos^2\phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \frac{2\cos\phi\text{sen}\phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} - \frac{2\cos\theta\cos\phi\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}\theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \text{sen}\theta\text{sen}\phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\text{sen}\phi}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\phi}{r\ \text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial^2}{\partial y^2} = \text{sen}^2\theta\text{sen}^2\phi \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\cos^2\theta\text{sen}^2\phi}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\cos^2\phi}{r^2\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} +$$

$$+ \left[\frac{\cos^2\theta\text{sen}^2\phi}{r} + \frac{\cos^2\phi}{r}\right]\frac{\partial}{\partial r} + \left[- \frac{2\text{sen}\theta\cos\theta\text{sen}^2\phi}{r^2} + \frac{\cos\theta\cos^2\phi}{r^2\text{sen}\theta}\right] \frac{\partial}{\partial \theta}$$

$$+ \left[- \frac{\text{sen}\phi\cos\phi}{r^2} - \frac{\cos^2\theta\cos\phi\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}^2\theta} - \frac{\cos\phi\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}^2\theta}\right]\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$+ \frac{2\text{sen}\theta\cos\theta\text{sen}^2\phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \theta} + \frac{2\text{sen}\phi\cos\phi}{r} \frac{\partial^2}{\partial r \partial \phi} + \frac{2\cos\theta\cos\phi\text{sen}\phi}{r^2\text{sen}\theta} \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi}$$

Juntando as expressões para as derivadas segundas e arrumando:

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta}{r^2\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{r^2\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

que pode ser escrito como

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r}) + \frac{1}{r^2\text{sen}\theta} \frac{\partial}{\partial \theta} (\text{sen}\theta \frac{\partial}{\partial \theta}) + \frac{1}{r^2\text{sen}^2\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

Esta é a expressão geral para o Laplaciano em coordenadas polares.

APÊNDICE 6: CÁLCULO DE MOMENTO DE INÉRCIA

I - MOMENTO DE INÉRCIA DE MOLÉCULAS DIATÔMICAS

Uma molécula diatômica possui dois graus de liberdade de rotação;os eixos de rotação passam pelo centro de gravidade da molécula e são perpendiculares entre si e ao eixo da molécula (Fig. A6.1).

Fig. A6.1 - *Eixos de rotação de uma molécula diatômica.*

O momento de inércia se define como:

$$I = \sum_i M_i r_i^2 \qquad (A6.1)$$

onde r_i é a distância da massa M_i ao eixo de rotação. Assim, neste caso, os momentos de inércia em relação a cada um dos eixos são iguais:

$$I = M_1 r_1^2 + M_2 r_2^2$$

As distâncias r_1 e r_2 podem ser convenientemente exprimidas em têrmos da distância internuclear R, utilizando-se as relações que definem a posição do centro de massa:

$$x_{CM} = \frac{\sum_i M_i x_i}{\sum_i M_i}; \quad y_{CM} = \frac{\sum_i M_i y_i}{\sum_i M_i}; \quad z_{CM} = \frac{\sum_i M_i z_i}{\sum_i M_i} \qquad (A6.2)$$

No caso da molécula diatômica, o centro de massa é localizado por r_1 e r_2, e se verifica a seguinte relação:

$$r_1 M_1 = r_2 M_2 \qquad (A6.3)$$

Combinando esta equação com $R = r_1 + r_2$ obtemos:

$$r_1 = \frac{M_2}{M_1+M_2} R \quad \text{e} \quad r_2 = \frac{M_1}{M_1+M_2} R$$

Substituindo na eq. A6.1 obtemos a seguinte expressão para o momento de inércia:

$$I = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} R^2 = \mu R^2 \qquad (A6.4)$$

onde μ é a massa reduzida.

Foi mencionado no Cap. VIII(Sec.4) que somente as moléculas que possuem momento dipolar permanente apresentam espectro rotacional puro. Nestes casos, tal espectro nos fornece a constante rotacional B e, consequentemente, o momento de inércia I:

$$I = \frac{.h}{8\pi^2 B}$$

Utilizando a eq. A6.4 obtém-se a distância internuclear de equilíbrio:

$$R_e = \sqrt{\frac{I}{\mu}} \qquad (A6.5)$$

Assim, a partir do espectro rotacional é obtido o comprimento da ligação AB.

2 - MOMENTO DE INÉRCIA DA MOLÉCULA DE BENZENO

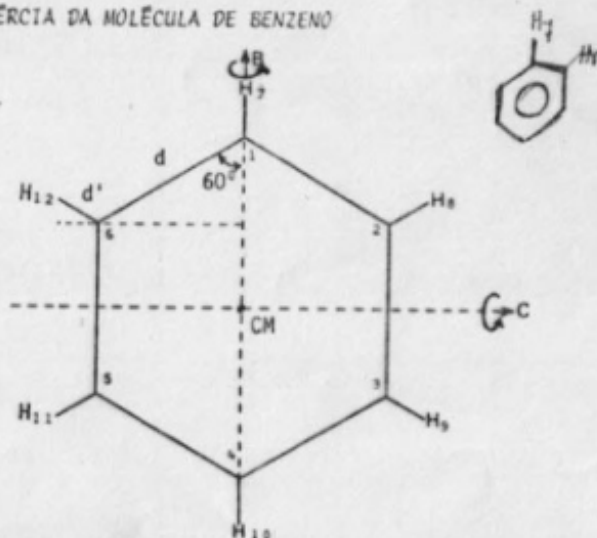



Fig. A6.2 - *A molécula de benzeno.*

O benzeno possui três eixos de rotação. Estes devem passar pelo centro de massa, e a única exigência adicional é que sejam perpendiculares entre si. É preferível escolhê-los de acordo com a simetria da molécula Fig. A6.2, e conforme a nomenclatura comumente utilizada o eixo único de um pião simétrico se denomina *eixo* A, e os eixos equivalentes B e C, sendo que A é

perpendicular ao plano da molécula.

Da eq. A6.1, para determinarmos I_B precisamos calcular as distâncias $q_1, q_2, \ldots, q_{12}$ de todos os átomos ao eixo B em função dos parâmetros geométricos:

distância C - C = d
distância C - H = d'
ângulo $C\hat{C}C$ = 120°
ângulo $H\hat{C}C$ = 120°

Verifica-se que:

$$q_1 = q_4 = q_7 = q_{10} = 0$$

$$q_2 = q_3 = q_5 = q_6 = d \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} d$$

$$q_8 = q_9 = q_{11} = q_{12} = d' \cos 30^\circ + d \cos 30^\circ = \frac{\sqrt{3}}{2} (d+d')$$

$$I_B = 4M_C \cdot \frac{3}{4} d^2 + 4M_H \cdot \frac{3}{4} (d+d')^2$$

$$= 3M_C d^2 + M_H (d+d')^2$$

Analogamente, uma simples análise geométrica permite demonstrar que:

$$I_C = I_B$$

e que

$$I_A = 6M_C d^2 + 6M_H (d+d')^2$$

3 - *MOMENTO DE INÉRCIA DA MOLÉCULA DE ÁGUA.*

Para o caso da molécula de água (Fig.A6.3), o eixo A é um eixo "natural"; convém traçar o eixo B no plano da molécula e o eixo C perpendicular a este plano.

Para determinarmos I_A precisamos calcular as distâncias q_O, q_{H_1} e q_{H_2} dos átomos ao eixo A em função da geometria da molécula:

distância OH = d   ângulo $H\hat{O}H = \alpha$

Temos:

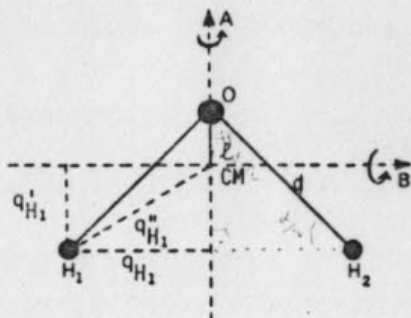



Fig. A6.3 - A *molécula de água.*

$q_O = 0$

$q_{H_1} = q_{H_2} = d \text{ sen } \frac{\alpha}{2}$

$I_A = 2M_H\, d^2 \text{ sen}^2 \frac{\alpha}{2}$

Para calcular I_B precisamos localizar o centro de massa. Chamemos de ℓ a distância entre o centro de massa e o átomo de oxigênio. Da definição, eq. A6.2, e colocando a origem em O, temos:

$$\ell = \frac{2M_H . d \cos \frac{\alpha}{2}}{M_O + 2M_H}$$

Assim as distâncias q'_O, q'_{H_1} e q'_{H_2} dos átomos ao eixo B são:

$q'_O = -\ell$

$q'_{H_1} = q'_{H_2} = d \cos \frac{\alpha}{2} - \ell$ e $I_B = M_O \ell^2 + 2M_H (d \cos \frac{\alpha}{2} - \ell)^2$

Finalmente, as distâncias q''_O, q''_{H_1} e q''_{H_2} dos átomos ao eixo C são:

$q''_O = \ell$

$$q''_{H_1} = q''_{H_2} = \sqrt{q^2_{H_1} + q'^2_{H_1}} = \sqrt{d^2 \text{sen}^2 \frac{\alpha}{2} + d^2 \cos^2 \frac{\alpha}{2} + \ell^2 - 2d\ell \cos \frac{\alpha}{2}}$$

$$= \sqrt{d^2 + \ell^2 - 2d\ell \cos \frac{\alpha}{2}}$$

e

$$I_C = M_O \ell^2 + 2M_H (d^2 + \ell^2 - 2d\ell \cos \frac{\alpha}{2})$$

APÊNDICE 7 - EQUAÇÃO ASSOCIADA DE LEGENDRE

No Cap. IV obteve-se a seguinte equação diferencial para o rotor rígido:

$$\frac{1}{\text{sen}\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\text{sen}\theta\,\frac{d\Theta}{d\theta}\right) - \frac{m^2}{\text{sen}^2\theta}\,\Theta + \ell(\ell+1)\Theta = 0 \qquad \text{(A7.1)}$$

onde $\ell(\ell+1) = \frac{2IE}{\hbar^2}$. A eq. (A7.1) pode ser colocada na forma:

$$\frac{d^2\Theta}{d\theta^2} + \frac{\cos\theta}{\text{sen}\theta}\cdot\frac{d\Theta}{d\theta} + \left\{\ell(\ell+1) - \frac{m}{\text{sen}^2\theta}\right\}\Theta = 0 \qquad \text{(A7.2)}$$

É conveniente fazer a seguinte mudança de variável:

$$x = \cos\theta \qquad \text{e} \qquad P(x) = \Theta(\theta)$$

Então

$$\frac{d}{d\theta} = -\,\text{sen}\theta\,\frac{d}{dx} \qquad\qquad \frac{d^2}{d\theta^2} = \text{sen}^2\theta\,\frac{d^2}{dx^2} - \cos\theta\,\frac{d}{dx}$$

e a eq. (A7.2) se transforma em:

$$(1-x^2)\,\frac{d^2P}{dx^2} - 2x\,\frac{dP}{dx} + \left\{\ell(\ell+1) - \frac{m^2}{1-x^2}\right\}P = 0 \qquad \text{(A7.3)}$$

que é a *equação associada de Legendre*. As suas soluções são os *polinômios associados de Legendre de grau* ℓ *e ordem* m:

$$P_\ell^m(x) = (1-x^2)^{m/2}\cdot\frac{d^m}{dx^m}P_\ell(x)$$
$$= \frac{(1-x^2)^{m/2}}{2^\ell\,\ell!}\cdot\frac{d^{\ell+m}}{dx^{\ell+m}}(x^2-1)^\ell \qquad \text{(A7.4)}$$

Os polinômios associados de Legendre são definidos no intervalo $-1 \leq x \leq +1$ e ortogonais:

$$\int_{-1}^{+1} P_i^m(x)P_j^n(x)dx = 0 \qquad \text{se } i \neq j \quad \text{e} \quad m \neq n \qquad \text{(A7.5)}$$

Os limites +1 e -1 da variável $x = \cos\theta$ correspondem aos limites 0 e π da variável θ. Se substituirmos x por $\cos\theta$, a eq. A7.5 é:

$$\int_{-1}^{1} P_i^m(\cos\theta)P_j^n(\cos\theta)d(\cos\theta) = 0$$

ou

$$\int_0^{\pi} P_i^m(\cos\theta) P_j^m(\cos\theta) \operatorname{sen}\theta d\theta = 0 \qquad (A7.6)$$

que é a condição de ortogonalidade das funções $P_\ell^m(\theta)$ com relação à função de peso, senθ.

Analogamente, a integral de normalização:

$$\int_{-1}^{1} \left[P_\ell^m(x)\right]^2 dx = \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \cdot \frac{2}{2\ell+1} \qquad (A7.7)$$

pode ser escrita como:

$$\int_0^{\pi} \left[P_\ell^m(\cos\theta)\right]^2 \operatorname{sen}\theta d\theta = \frac{(\ell+m)!}{(\ell-m)!} \cdot \frac{2}{2\ell+1} \qquad (A7.8)$$

O número quantico m entra na equação diferencial na forma de m^2 de modo que:

$$P_\ell^m(x) = P_\ell^{-m}(x)$$

Finalmente as funções angulares $\Theta(\theta)$ são

$$\Theta_\ell^{|m|}(\theta) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{2} \cdot \frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}}\, P_\ell^{|m|}(\cos\theta) \qquad (A7.9)$$

Alguns polinomios associados de Legendre são:

$P_0^0(\cos\theta) = 1$ $\qquad$ $P_2^0(\cos\theta) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta - 1)$

$P_1^0(\cos\theta) = \cos\theta$ $\qquad$ $P_2^1(\cos\theta) = 3\cos\theta\sqrt{1-\cos^2\theta}$

$P_1^1(\cos\theta) = \sqrt{1-\cos^2\theta}$ $\qquad$ $P_2^2(\cos\theta) = 3-3\cos^2\theta$

É de grande utilidade a seguinte fórmula de recorrência:

$$x\, P_\ell^{|m|} = \frac{1}{2\ell+1}\left[(\ell-m+1)\, P_{\ell+1}^{|m|} + (\ell+m) P_{\ell-1}^{|m|}\right] \qquad (A7.8)$$

APÊNCICE 8 - A EQUAÇÃO ASSOCIADA DE LAGUERRE

No Cap. V, a separação de variáveis na equação de Schrödinger conduz à seguinte equação diferencial para a dependência radial das funções de onda de átomos hidrogenoides:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right) + \left[-\frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{Ze^2}{r} + E\right)\right]r = 0 \qquad (A8.1)$$

Fazendo a mudança de variável:

$$\rho = 2\alpha r$$

e introduzindo

$$\alpha^2 = -\frac{2\mu E}{\hbar^2} \qquad \text{e} \qquad \lambda = -\frac{\mu Ze^2}{\hbar^2\alpha}$$

a eq. A8.1 torna-se:

$$\frac{1}{\rho^2}\cdot\frac{d}{d\rho}\left(\rho^2\frac{dS}{d\rho}\right) + \left[-\frac{1}{4} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2} + \frac{\lambda}{\rho}\right]S = 0, \qquad 0 \leq \rho \leq \infty \qquad (A8.2)$$

onde $S(\rho) = R(r)$. Como no caso do oscilador harmônico (Cap. IV) acha-se primeiro a solução assintótica. Para valores grandes de ρ, a eq. (A8.2) adquire a forma:

$$\frac{d^2S}{d\rho^2} = \frac{1}{4}S \qquad (A8.3)$$

cujas soluções são $S = e^{+\rho/2}$ e $S = e^{-\rho/2}$. Somente a segunda solução deve ser considerada pois a primeira não conduz a uma função de onda aceitável. As soluções $S(\rho)$ da equação completa podem ser escritas na forma:

$$S(\rho) = e^{-\frac{\rho}{2}}\rho^{\ell}L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$

onde as funções $L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$ são os *polinômios associados de Laguerre* e satisfazem a equação diferencial:

$$\rho L'' + \left[2(\ell+1) - \rho\right]L' + (\lambda-\ell-1)L = 0$$

com a condição:

$$\lambda = n$$

Os polinômios associados de Laguerre podem ser definidos explicitamente pela expressão:

$$L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho) = \sum_{k=0}^{n-\ell-1} (-1)^{k+1} \frac{[(n+\ell)!]^2}{(n-\ell-1-k)!(2\ell+1+k)!k!} \rho^k$$

e satisfazem, em particular, a seguinte relação:

$$\rho L_p^q(\rho) = (2p+q+1)L_p^q(\rho) - (p+1)L_{p+1}^q(\rho) - (p+q)L_{p-1}^q$$

Os primeiros polinômios são:

$$L_0^q = 1 \qquad\qquad L_1^q = q + 1 - \rho$$

$$L_2^0 = 1 - 2\rho + \frac{1}{2}\rho^2 \qquad\qquad L_3^0 = 1 - 3\rho + \frac{3}{2}\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3$$

$$L_2^1 = 3 - 3\rho + \frac{1}{2}\rho^2 \qquad\qquad L_3^1 = 4 - 6\rho + 2\rho^2 - \frac{1}{6}\rho^3$$

$$L_2^2 = 6 - 4\rho + \frac{1}{2}\rho^2 \qquad\qquad \vdots$$

Os polinômios associados de Laguerre são convenientemente ortonormalizados com relação à uma função de peso:

$$\rho^{2\ell+2}\, e^{-\rho}$$

A condição de normalização é:

$$\int_0^\infty \left[L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)\right]^2 \rho^{2\ell+2} e^{-\rho} d\rho = \frac{2n[(n+\ell)!]^3}{(n-\ell-1)!}$$

e a de ortogonalidade de funções com o mesmo valor de ℓ é:

$$\int_0^\infty L_{n'+\ell}^{2\ell+1}\, L_{n+\ell}^{2\ell+1}\, \rho^{2\ell+2}\, e^{-\rho} d\rho = 0 \qquad\qquad \text{se } n' \neq n$$

Duas funções com o mesmo valor de $(n+\ell)$ diferindo no valor de ℓ não são, em geral, ortogonais.

APÊNDICE 9 - FUNÇÕES HIDROGÊNICAS

As soluções da equação de onda para átomos hidrogenóides são dadas na forma:

$$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi) = R_{n\ell}(r).\ \Theta_{\ell|m|}(\theta).\Phi_m(\phi)$$

onde:

(1) As funções $R_{n\ell}(r)$ normalizadas são dadas na forma:

$$R_{n\ell} = -\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^{3/2} \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}{}^{1/2} e^{-\frac{\rho}{2}} L_{n+\ell}^{2\ell+1}(\rho)$$

com

$$\rho = \frac{2Zr}{na_0}$$

Em unidades atômicas, as funções $R_{n\ell}(r)$ para n=1,2,3 e 4 são:

n	ℓ	$R_{n\ell}(r)$
1	0	$2\sqrt{Z^3}\ e^{-Zr}$
2	0	$\frac{1}{\sqrt{8}}\sqrt{Z^3}\ (2-Zr)e^{-Zr/2}$
2	1	$\frac{1}{\sqrt{24}}\sqrt{Z^3}\ (Zr)e^{-Zr/2}$
3	0	$\frac{1}{81}\sqrt{\frac{4}{3}}\ \sqrt{Z^3}\ (27-18Zr+2Z^2r^2)e^{-Zr/3}$
3	1	$\frac{1}{81}\sqrt{\frac{8}{3}}\ \sqrt{Z^3}\ (6-Zr)Zr\ e^{-Zr/3}$
3	2	$\frac{1}{81}\sqrt{\frac{8}{15}}\ \sqrt{Z^3}\ (Zr)^2e^{-Zr/3}$
4	0	$\frac{1}{588}\sqrt{Z^3}\ (192-144Zr+24Z^2r^2-Z^3r^3)e^{-\frac{Zr}{4}}$
4	1	$\frac{1}{256\sqrt{15}}\sqrt{Z^3}\ (Zr)(80-20Zr+Z^2r^2)e^{-\frac{Zr}{4}}$

n	ℓ	$R_{n\ell}(r)$
4	2	$\frac{1}{588\sqrt{5}}\sqrt{Z^3}\,(Zr)^2(12-Zr)e^{-\frac{Zr}{4}}$
4	3	$\frac{1}{588\sqrt{35}}\sqrt{Z^3}\,(Zr)^3e^{-\frac{Zr}{4}}$

(2) As funções $\Theta_{\ell|m|}(\theta)$ normalizadas são dadas pela fórmula geral:

$$\Theta_{\ell|m|}(\theta) = \left[\frac{(2\ell+1)(\ell-|m|)!}{2(\ell+|m|)!}\right]^{1/2}\cdot p_\ell^{|m|}(\cos\theta)$$

onde os $p_\ell^{|m|}(\cos\theta)$ são os polinômios associados de Legendre. Para $\ell=0,1,2,3$, as funções $\Theta_{\ell|m|}$ são as seguintes:

ℓ	m	$\Theta_{\ell|m|}$
0	0	$\sqrt{\frac{1}{2}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta$
1	±1	$\sqrt{\frac{3}{4}}\,\text{sen}\theta$
2	0	$\sqrt{\frac{5}{8}}\,(3\cos^2\theta-1)$
2	±1	$\sqrt{\frac{15}{4}}\,\text{sen}\theta\cos\theta$
2	±2	$\sqrt{\frac{15}{16}}\,\text{sen}^2\theta$
3	0	$\sqrt{\frac{56}{8}}\cos\theta(\frac{5}{3}\cos^2\theta-1)$
3	±1	$\sqrt{\frac{21}{32}}\,\text{sen}\theta(5\cos^2\theta-1)$
3	±2	$\sqrt{\frac{105}{16}}\,\text{sen}^2\theta\cos\theta$
3	±3	$\sqrt{\frac{35}{32}}\,\text{sen}^3\theta$

(3) As funções $\Phi_m(\phi)$ normalizadas são:

$$\Phi_m(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\phi}$$

ou, na forma *real*, também normalizadas:

$$\Phi_{|m|}^{soma}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cos|m|\phi$$

e

$$\Phi_{|m|}^{diferença}(\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \operatorname{sen}|m|\phi$$

Finalmente, as funções hidrogênicas $\Psi(r,\theta,\phi)$ *reais* são as seguintes (em unidades atômicas):

n	ℓ	$\lvert m\rvert$	notação espec-troscópica.	$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)$
1	0	0	1s	$N_1\, e^{-Zr}$
2	0	0	2s	$N_2(2-Zr)e^{-\frac{Zr}{2}}$
2	1	0	$2p_z$	$\cos\theta$
2	1	1(soma)	$2p_x$	$N_2(Zr)e^{-\frac{Zr}{2}} \begin{cases} \cos\theta \\ \operatorname{sen}\theta\cos\phi \\ \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi \end{cases}$
2	1	1(dif.)	$2p_y$	$\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi$
3	0	0	3s	$N_3\left[27-18Zr+2(Zr)^2\right]e^{-\frac{Zr}{3}}$
3	1	0	$3p_z$	$\cos\theta$
3	1	1(soma)	$3p_x$	$N_3\, \sqrt{6}.(6-Zr)Zr\, e^{-\frac{Zr}{3}} \begin{cases} \cos\theta \\ \operatorname{sen}\theta\cos\phi \\ \operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi \end{cases}$
3	1	1(dif.)	$3p_y$	$\operatorname{sen}\theta\operatorname{sen}\phi$
3	2	0	$3d_{z^2}$	$N_3\, \sqrt{\frac{1}{2}}\, (Zr)^2 e^{-\frac{Zr}{3}})(3\cos^2\theta-1)$

n	ℓ	$\|m\|$	notação espectroscópica.	$\Psi_{n\ell m}(r,\theta,\phi)$
3	2	1(soma)	$3d_{zx}$	$N_3\sqrt{6}\,(Zr)^2 e^{-\frac{Zr}{3}} \operatorname{sen}\theta\cos\theta \begin{cases}\cos\phi \\ \operatorname{sen}\phi\end{cases}$
3	2	1(dif.)	$3d_{zy}$	
3	2	2(soma)	$3d_{x^2-y^2}$	$N_3\sqrt{\frac{3}{2}}\,(Zr)^2 e^{-\frac{Zr}{3}} \operatorname{sen}^2\theta \begin{cases}\cos 2\phi \\ \operatorname{sen} 2\phi\end{cases}$
3	2	2(dif.)	$3d_{xy}$	

onde:

$$N_1 = (Z^3/\pi)^{1/2}$$

$$N_2 = \frac{1}{4}\,(Z^3/2\pi)^{1/2}$$

$$N_3 = \frac{1}{81}\,(Z^3/3\pi)^{1/2}$$

e a notação "soma" e "dif." que aparece na 3ª coluna significa que o orbital foi obtido por soma ou diferença das funções imaginárias para os valores ±m correspondentes.

APÊNDICE 10 - A TEORIA DE PERTURBAÇÕES

Consideremos um sistema para o qual a equação de Schrödinger é:

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i$$

e tal que o Hamiltoniano $\hat{H}$ difere ligeiramente do Hamiltoniano $\hat{H}^0$ de um sistema cuja equação de Schrödinger

$$\hat{H}^0\Psi_i^0 = E_i^0\Psi_i^0 \qquad \text{(A10.1)}$$

pode ser resolvida exatamente. Chamemos o sistema com Hamiltoniano $\hat{H}^0$ de *sistema não perturbado*, e o sistema com Hamiltoniano $\hat{H}$ de *sistema perturbado;* a diferença entre os dois Hamiltonianos é a *perturbação*, $\hat{H}'$:

$$\hat{H}' = \hat{H} - \hat{H}^0$$

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{H}'$$

O objetivo é relacionar as autofunções e autovalores do sistema perturbado às autofunções e autovalores conhecidos do sistema não perturbado. Para isto, imaginamos que a perturbação é aplicada de maneira a variar continuamente o sistema do estado não perturbado ao estado perturbado. Matematicamente, isto corresponde à introdução de um parâmetro λ no Hamiltoniano, de modo que

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \lambda\hat{H}' \qquad \text{(A10.2)}$$

com λ variando entre 0 e 1. Quando λ=0, o sistema é não perturbado e quando λ=1 o sistema é perturbado. Assim temos:

$$(\hat{H}^0 + \lambda\hat{H}')\Psi_i = E_i\Psi_i \qquad \text{(A10.3)}$$

Desde que o Hamiltoniano depende do parâmetro λ, tanto a autofunção Ψ_i como o autovalor E_i devem depender também de λ e podemos expandi-las em séries de Taylor de potências de λ:

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \lambda\Psi_i^{(1)} + \lambda^2\Psi_i^{(2)} + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n\Psi_i^{(n)}$$

e

$$E_i = E_i^0 + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \ldots = \sum_{n=0}^{\infty} \lambda^n E_i(n)$$

Substituindo estas expressões na eq. A10.3, temos:

$$(\hat{H}^0+\lambda\hat{H}')(\Psi_i^0+\lambda\Psi_i^{(1)}+\lambda^2\Psi_i^{(2)} + \ldots) = (E_i^0+\lambda E_i^{(1)}+\lambda^2 E_i^{(2)}+\ldots)(\Psi_i^0+\lambda\Psi_i^{(1)}+\ldots)$$

e agrupando termos de mesma potência de λ:

$$(\hat{H}^0\Psi_i^0-E_i^0\Psi_i^0) + \lambda\left[(\hat{H}'-E_i^{(1)})\Psi_i^0+(\hat{H}^0-E_i^0)\Psi_i^{(1)}\right]+\lambda^2\left[\cdots\right]+ \ldots = 0 \qquad \text{(A10.4)}$$

Se Ψ_i e E_i são funções contínuas de λ, para que a eq. A10.4 seja verdadeira para qualquer valor de λ, os coeficientes de cada potência de λ devem ser iguais a zero. Assim:

$$\hat{H}^0\Psi_i^0 = E_i^0\Psi_i^0 \qquad \text{(A10.5)}$$

$$\hat{H}'\Psi_i^0 + \hat{H}^0\Psi_i^{(1)} = E_i^0\Psi_i^{(1)}+E_i^{(1)}\Psi_i^0 \qquad \text{(A10.6)}$$

$$\vdots$$

As eqs. A10.5 e A10.6 são as equações de ordem zero e ordem um, respectivamente, e como as soluções de ordem zero são conhecidas elas podem ser usadas para se obter as de ordem um. A eq. A10.6 é reescrita na forma

$$(\hat{H}^0-E_i^0)\Psi_i^{(1)}+\hat{H}'\Psi_i^0 = E_i^{(1)}\Psi_i^0$$

Multiplicando por Ψ_i^{0*} e integrando:

$$< \Psi_i^0|\hat{H}^0-E_i^0|\Psi_i^{(1)} > + < \Psi_i^0|\hat{H}'|\Psi_i^0 > = E_i^{(1)}$$

O primeiro termo é zero porque $\hat{H}$ é um operador hermitiano. Então, a correção de ordem um para a energia do nível i é:

$$E_i^{(1)} = \int\Psi_i^{0*}\hat{H}'\Psi_i^0 d\tau \equiv H'_{ii} \qquad \text{(A10.7)}$$

Para obtermos a correção de ordem um para a função de onda, expandimos $\Psi_i^{(1)}$ em um conjunto ortonormal completo de funções de ordem zero, $\{\Psi_j^0\}$:

$$\Psi_i^{(1)} = \sum_j a_{ji}\Psi_j^0$$

onde as constantes a_{ji} devem ser determinadas. Substituindo na eq. A10.6, temos:

$$\sum_j a_{ji}(\hat{H}^0\Psi_j^0 - E_i^0\Psi_j^0) = (E_i^{(1)} - \hat{H}')\Psi_i^0$$

ou

$$\sum_j a_{ji}(E_j^0 - E_i^0)\Psi_j^0 = (E_i^{(1)} - \hat{H}')\Psi_i^0 \qquad \text{(A10.8)}$$

Multiplicando a eq. (A10.8) por Ψ_k^{0*} pela esquerda e integrando, temos:

$$\sum_j a_{ji}(E_j^0 - E_i^0)\int \Psi_k^{0*}\Psi_j^0 d\tau = E_i^{(1)}\int \Psi_k^{0*}\Psi_i^0 d\tau - \int \Psi_k^{0*}\hat{H}'\Psi_i^0 d\tau$$

Efetuando a somatória, somente os termos com k = j permanecem, devido à ortonormalidade:

$$a_{ki}(E_k^0 - E_i^0) = E_i^{(1)}\int \Psi_k^{0*}\Psi_i^0 d\tau - \int \Psi_k^{0*}\hat{H}'\Psi_i^0 d\tau \qquad \text{(A10.9)}$$

Temos agora dois casos a considerar: para k=i, obtém-se a eq. (A10.7). Para $k \neq i$, o primeiro têrmo à direita da igualdade é zero e a eq. A10.9 fica como:

$$a_{ki}(E_k^0 - E_i^0) = -\int \Psi_k^{0*}\hat{H}'\Psi_i^0 d\tau \qquad \text{para } k \neq i$$

ou

$$a_{ki} = \frac{\int \Psi_k^{0*}\hat{H}'\Psi_i^0 d\tau}{E_i^0 - E_k^0} = \frac{H'_{ki}}{E_i^0 - E_k^0} \qquad \text{(A10.10)}$$

A eq. A10.10 determina todos os coeficientes a_{ki}, exceto a_{ii}, o coeficiente de Ψ_i^0. Aplicando a condição de normalização, se determina $a_{ii}=0$. Os resultados finais para E_i e Ψ_i *corretos até primeira ordem* são os seguintes:

$$E_i = E_i^0 + \lambda H'_{ii} \qquad \text{(A10.11)}$$

$$\Psi_i = \Psi_i^0 + \lambda \sum_{k\neq i} \frac{H'_{ki}}{E_i^0 - E_k^0} \cdot \Psi_k^0 \qquad \text{(A10.12)}$$

A correção de segunda ordem para a energia é obtida do coeficiente de λ^2 na eq. A10.12 e é dada pela expressão:

$$E_i^{(2)} = \sum_{k\neq i} \frac{(\hat{H}'_{ki})^2}{E_i^0 - E_k^0} \qquad \text{(A10.13)}$$

É importante notar que a dedução das eqs. A10.11, A10.12 e A10.13, não é vá-

lida para níveis degenerados. É evidente que se $E_i^0=E_k^0$, o denominador é zero. Porém, o tratamento para níveis degenerados pode ser feito pela teoria de perturbações em uma forma ligeiramente diferente. [1].

REFERÊNCIAS

1 - Ver, por exemplo, L.Pauling e E.B.Wilson, *Introduction to Quantum Mechanics* (International Student Edition, McGraw Hill, Tokyo, 1935).

APÊNDICE 11 - CÁLCULO DA INTEGRAL SOBRE $1/r_{12}$ PARA FUNÇÕES DE TIPO S.

No tratamento de átomos pelo método variacional ou pelo método das perturbações, ocorre a seguinte integral:

$$I = \int\int \phi_1^*(1)\phi_2^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_1(1)\phi_2(2) d\tau_1 d\tau_2 \qquad \text{(A11.1)}$$

ou, para orbitais equivalentes de tipo 1s:

$$I = \iint 1s(1)1s(2) \frac{1}{r_{12}} 1s(1)1s(2) d\tau_1 d\tau_2$$

$$= \int [1s(1)]^2 \int \frac{[1s(2)]^2}{r_{12}} d\tau_2 \, d\tau_1 \qquad \text{(A11.2)}$$

É conveniente interpretar esta integral como a energia eletrostática mútua de duas distribuições de carga elétrica esfericamente simétricas com densidades $[1s(1)]^2$ e $[1s(2)]^2$ respectivamente, e escrevê-la na forma:

$$I = \int [1s(1)]^2 \, V(1) d\tau_1$$

onde o potencial V(1):

$$V(1) = \int \frac{[1s(2)]^2}{r_{12}} d\tau_2 \qquad \text{(A11.3)}$$

é o potencial que atua sobre a distribuição de carga $[1s(1)]^2$ devido ao elétron 2. Substituindo 1s(2) pela expressão:

$$1s(2) = \sqrt{\frac{(Z')^3}{\pi}} \; e^{-Z'r_2}$$

temos:

$$V(1) = \frac{(Z')^3}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-2Z'r_2}}{r_{12}} r_2^2 dr_2 \int_0^\pi \operatorname{sen}\theta_2 d\theta_2 \int_0^{2\pi} d\phi_2$$

e

$$V(1) = 4(Z')^3 \int_0^\infty \frac{e^{-2Z'r_2}}{r_{12}} r_2^2 dr_2$$

Para calcular o potencial V(1) utilizamos a analogia elestrotática. Segundo a teoria eletrostática, se consideramos uma carga q distribuida sobre a superfície de uma esfera de raio R, o potencial num ponto A qualquer depende de se A está dentro ou fora da esfera. Assim:

(1) *dentro da esfera*: o potencial é constante em todo o volume e é igual a:

$$V_{dentro} = \frac{q}{R}$$

(2) *fora da esfera*: o potencial é o mesmo que se a carga estivesse totalmente concentrada no centro da esfera, ou seja:

$$V_{fora} = \frac{q}{r_A}$$

onde r_A é a distância de A ao centro da esfera.

Para calcular V(1) dividimos então o intervalo de integração de r_2 em duas zonas:

$$0 < r_2 \leq r_1 \qquad \text{e} \qquad r_1 < r_2 < \infty$$

e escrevemos:

$$V(1) = 4(Z')^3 \left\{ \int_0^{r_1} \frac{e^{-2Z'r_2}}{r_{12}} r_2^2 dr_2 + \int_{r_1}^{\infty} \frac{e^{-2Z'r_2}}{r_{12}} r_2^2 dr_2 \right\}$$

$$= V_a + V_b$$

Na primeira, o potencial no ponto $\vec{r_1}$ é devido à uma distribuição de carga interior, ou seja que o ponto $\vec{r_1}$ está *fora* da esfera de carga. Então:

$$V_a = 4(Z')^3 \int_0^{r_1} \frac{e^{-2Z'r_2}}{r_1} r_2^2 dr_2$$

$$= \frac{4(Z')^3}{r_1} \left[-\frac{r_1^2 e^{-2Z'r_1}}{2Z'} - \frac{(2Z'r_1+1)e^{-2Z'r_1}}{4Z'^3} + \frac{1}{4Z'^3} \right]$$

$$= -2Z'^2 r_1 e^{-2Z'r_1} - 2Z' e^{-2Z'r_1} - \frac{1}{r_1} e^{-2Z'r_1} + \frac{1}{r_1}$$

Na segunda, o ponto $\vec{r_1}$ está dentro da esfera de carga e temos:

$$V_b = 4(Z')^3 \int_{r_1}^{\infty} \frac{e^{-2Z'r_2}}{r_2} r_2^2 dr_2$$

$$= 4(Z')^3 \frac{(2Z'r_1+1)e^{-2Z'r_1}}{(4Z')^2}$$

$$= 2Z'^2 r_1 e^{-2Z'r_1} + Z'e^{-2Z'r_1}$$

Finalmente:

$$V(1) = \frac{1}{r_1} - Z'e^{-2Z'r_1} - \frac{1}{r_1}e^{-2Z'r_1} \qquad (A11.4)$$

A integral I é:

$$I = 4\pi\left(\frac{Z'^3}{\pi}\right)\int_0^\infty V(1)e^{-2Z'r_1}r_1^2 dr_1$$

e, substituindo V(1) pela eq. A11.4 e resolvendo, chega-se a:

$$I = \frac{5}{8}Z' \qquad (A11.5)$$

APÊNDICE 12 - A TEORIA DO CAMPO AUTOCONSISTENTE (SCF)

A teoria do campo autoconsistente (*self-consistent field*, SCF) para sistemas atômicos e moleculares, na formulação de Slater [1], se baseia no modelo seguinte: em vez de considerar todas as interações instantâneas entre os pares de elétrons do sistema, supõe-se que o potencial atuando sobre cada elétron é devido

1) aos núcleos

2) à distribuição de carga média dos outros elétrons.

Para átomos com capas fechadas esta distribuição é esférica, e o modelo é de *campo central*. O campo atuando sobre um elétron em $\vec{r}_1$, depende então da distribuição de carga média dos outros elétrons:

$$V_{\substack{\text{repulsão}\\ \text{eletrônica}}}(\vec{r}_1) = \int \Psi^*(1,2,\ldots,2N)\Big(\sum_{j>1} \frac{e^2}{|\vec{r}_1-\vec{r}_j|}\Big)\Psi(1,2,\ldots,2N)d\tau_2\ldots d\tau_{2N}$$

ou seja, que está definido em têrmos da autofunção que é justamente a incógnita! O problema se resolve utilizando um método iterativo: postula-se uma certa distribuição eletrônica que permite calcular o potencial aproximado, constroe-se então o Hamiltoniano aproximado e acham-se as suas soluções. A nova Ψ é supostamente melhor que a primeira; o campo construído a partir dela dá origem a um novo $\hat{H}$ cujas soluções dão origem à um novo campo, etc...,e o processo se repete *até que o campo seja autoconsistente*, ou seja, até que o potencial calculado em duas iterações consecutivas seja constante, dentro da margem de precisão pré-estabelecida.

A teoria SCF, nesta formulação conduz às equações de Hartree-Fock-Slater, que são a base de métodos usados especialmente em física do estado sólido, e recentemente popularizadas em química sob a forma do método X_α [2].

Existem porém várias teorias SCF: a que os químicos usam geralmente é a de Hartree-Fock-Roothaan (HFR) [3], que é uma forma aproximada da teoria de Hartree-Fock (HF) [4,5]. Ambas teorias se baseiam num modelo *puramente matemático*: para o caso de sistemas com capas fechadas, consiste em representar o estado do sistema por uma função de onda Ψ escrita como um único determinante de Slater em termos de um conjunto de funções de base monoeletrônicas $\{\psi_i\}$, sendo que as funções ψ_i são optimizadas utilizando o princípio variacional. No *modelo de HF*, as ψ_i são variadas *sem restrições*, as equações são resolvidas numericamente, e as soluções são os *orbitais de Hartree-Fock*, $\psi_i^{(HF)}$: a energia calculada formando um determinante de Slater com estes orbitais, é a energia mínima que é possível conseguir com uma função de onda desse tipo.

Na prática, as variações efetuadas em $\{\psi_i\}$ estão restritas em vários sentidos, e os orbitais $\psi_i^{(HF)}$ não são estritamente calculados. No *modelo de HFR*, as equações não são resolvidas numericamente, e os orbitais são expandidos como combinações lineares de funções de certos conjuntos *finitos*, $\{\phi_\mu\}$, que podem ser funções de Slater, funções gaussianas, orbitais atômicos, etc.:

$$\psi_i^{(HFR)} = \sum_{\mu}^{m} c_\mu^{(i)} \phi_\mu$$

onde m é a dimensão do conjunto de base $\{\phi_\mu\}$. Os orbitais $\psi_i^{(HFR)}$ são aproximações aos $\psi_i^{(HF)}$:

$$\lim_{m \to \infty} \psi_i^{(HFR)} = \psi_i^{(HF)}$$

No caso de moléculas, os orbitais moleculares (OM) são expandidos como combinação linear de orbitais atômicos (CLOA), e o modelo chama-se de SCF-CLOA-OM.

A interpretação física das equações resultantes do modelo matemático acima não é tão simples quanto a do modelo de Slater: além da interação coulombica entre os elétrons, o potencial contém termos, chamados de *troca* ou de *intercambio* que surgem devido à antisimetria da função de onda. Este ponto será discutido novamente no fim da Sec. 2.

1 - O VALOR MÉDIO DA ENERGIA

Dada uma função de onda Ψ eletrônica para um sistema de 2N elétrons e M núcleos, escrita como determinante de Slater em termos de um conjunto de 2N spin-orbitais,

$$\Psi = \hat{A}\{\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\phi_2(3)\alpha(3)\ldots\phi_N(2N)\beta(2N)\} \quad \text{(A12.1)}$$

a expressão para o valor médio da energia é:

$$\langle E \rangle = \frac{\int \Psi^* \hat{H}\, \Psi \, d\tau}{\int \Psi^* \Psi \, d\tau}$$

onde

$$\hat{H} = \sum_{i}^{2N}\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A}^{M} \frac{Z_A}{r_{Ai}}\right] + \sum_{i<j}^{2N}\sum^{2N} \frac{1}{r_{ij}}$$

A parte do Hamiltoniano encerrada entre colchetes está constituida por *operadores de um elétron*, os termos de energia cinética dos elétrons e a porção

da energia potencial relativa à interação dos elétrons com os núcleos:

$$\hat{H}_1 = \sum_{i}^{2N} \hat{h}(i)$$

onde

$$\hat{h}(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{A}^{M} \frac{Z_A}{r_{Ai}}$$

Frequentemente se utilizam aproximações nas quais os elétrons das camadas internas não são considerados individualmente; o efeito dos elétrons internos é introduzido no Hamiltoniano $\hat{h}(i)$ o qual contém então a energia potencial do *caroço molecular:*

$$\hat{H}_1 = \sum_{i}^{2N} \hat{h}^{\text{caroço}}(i)$$

A segunda parte do Hamiltoniano:

$$\hat{H}_2 = \sum_{i<j}^{2N} \sum^{2N} \frac{1}{r_{ij}}$$

depende de pares de elétrons.

Para calcular < E > é conveniente escrever o operador antisimetrizador $\hat{A}$ em termos do operador permutação, $\hat{P}$:

$$\hat{A} = \frac{1}{\sqrt{2N!}} \sum_{P} (-1)^P \hat{P} \qquad \text{(A12.3)}$$

O fator $(-1)^P$ vale +1 ou -1 segundo que a permutação seja par ou ímpar, e a somatória é sobre todas as possíveis permutações de 2N elementos, ou seja que têm 2N! termos. O operador $\hat{P}$ permuta as *coordenadas dos elétrons* na função sobre a qual atua; assim, por exemplo:

$$\hat{P}_{342}\{\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\phi_2(3)\alpha(3)\phi_2(4)\beta(4)\} =$$

$$= (-1)^P\{\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(3)\beta(3)\phi_2(4)\alpha(4)\phi_2(2)\beta(2)\}$$

Para determinar se a permutação é par ou ímpar, comparam-se os subíndices, neste caso 342, com a ordem crescente normal, 234, e obtém-se o número de transposições necessárias para transformar uma sequência na outra. No caso considerado:

3 4 2

transpondo o número 2 em *duas* casas para a esquerda obtemos a sequência 234; como são necessárias duas transposições, a permutação é par, e $(-1)^P = +1$.

Como a função Ψ (eq. A12.1) está normalizada, o valor médio $< E >$ pode ser escrito como:

$$< E > = \frac{1}{2N!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \iint \hat{P}\{\phi_1^*(1)\alpha(1)\ldots\phi_N^*(2N)\beta(2N)\} \left[\hat{H}_1 + \hat{H}_2\right]$$
$$\hat{P}'\{\phi_1(1)\alpha(1)\ldots\phi_N(2N)\beta(2N)\} \, d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{2N}$$

1.1 - O Valor Médio de $\hat{H}_1$

Consideremos primeiro a integral sobre $\hat{H}_1$, que chamamos $< \hat{H}_1 >$. Como os elétrons são indistinguíveis, e como Ψ é antisimétrica, as contribuições de todos os $\hat{h}(i)$ são iguais; assim:

$$< H_1 > = \int \Psi^* \left[\sum_i^{2N} \hat{h}(i)\right] \Psi \, d\tau = 2N \int \Psi^* \hat{h}(1) \Psi d\tau \qquad \text{(A12.4)}$$

Substituindo Ψ:

$$< H_1 > = \frac{1}{(2N-1)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int \ldots \int \hat{P}\{\phi_1^*(1)\alpha(1)\phi_1^*(2)\beta(2)\phi_2^*(3)\alpha(3)\ldots$$
$$\ldots\phi_N^*(2N)\beta(2N)\}$$

$$\hat{h}(1) \, P'\{\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\phi_2(3)\alpha(3)\ldots\phi_N(2N)\beta(2n)\}$$
$$d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3 \ldots d\tau_{2N} \qquad \text{(A12.5)}$$

A expressão (A12.5) é uma soma de $\frac{(2N!)(2N!-1)}{2}$ integrais múltiplas. É preciso analisar separadamente dois casos:

(1) $\hat{P} \neq \hat{P}'$.

Suponhamos por exemplo que $\hat{P}$ é a identidade, e $\hat{P}' = \hat{P}_{12}$, ou seja que $\hat{P}'$ permuta os elétrons 1 e 2. A integral múltipla correspondente é:

$$\int \ldots \int \phi_1^*(1)\alpha(1)\phi_1^*(2)\beta(2)\ldots\phi_N^*(2N)\beta(2N) \, \hat{h}(1)\phi_1(2)\alpha(2)\phi_1(1)\beta(1)\ldots$$
$$\ldots\phi_N(2N)\beta(2N) d\tau_1 d\tau_2 \ldots d\tau_{2N}$$

$$= \int \phi_1^*(1)\alpha(1) \, \hat{h}(1)\phi_1(1)\beta(1) d\tau_1 \int \phi_1^*(2)\beta(2)\phi_1(2)\alpha(2) d\tau_2 \int \ldots$$
$$\ldots \int \phi_N^*(2N)\beta(2N)\phi_N(2N)\beta(2N) d\tau_{2N} \qquad \text{(A12.6)}$$

O operador $\hat{h}(1)$ só depende das coordenadas espaciais do elétron 1, e não das suas coordenadas de spin; assim, a primeira integral do membro da direita da eq. A12.6 pode ser fatorizada ainda em:

$$\int \phi_1^*(1)\hat{h}(1)\phi_1(1)dv_1 \int \alpha^*(1)\beta(1)d\xi_1$$

e, como as funções de spin são ortogonais, a segunda integral é zero. O mesmo acontece com a integral sobre o elétron 2. Quanto às outras 2N-2 integrais, são todas de normalização, ou seja que são iguais a 1.

Um caso levemente diferente ocorre se permutarmos os elétrons 1 e 3 por exemplo. Temos:

$$\int \cdots \int \phi_1^*(1)\alpha(1)\phi_1^*(2)\beta(2)\phi_2^*(3)\alpha(3)\ldots\phi_N^*(2N)\beta(2N)\ \hat{h}(1)$$

$$\phi_1(3)\alpha(3)\phi_1(2)\beta(2)\phi_2(1)\alpha(1)\ldots\phi_N(2N)\beta(2N)d\tau_1 d\tau_2 d\tau_3,\ldots,d\tau_{2N}$$

$$= \int \phi_1^*(1)\hat{h}(1)\phi_2(1)dv_1 \int \alpha(1)\alpha(1)d\xi_1 \int \phi_1^*(2)\beta(2)\phi_1(2)\beta(2)d\tau_2 \int \phi_2^*(3)\phi_1(3)dv_3$$

$$\int \alpha(3)\alpha(3)d\xi_3 \quad \int \cdots \int \phi_N^*(2N)\beta(2N)\phi_N(2N)\beta(2N)d\tau_{2N}$$

Observamos que mesmo se as integrais de spin não são zero, a integral

$$\int \phi_2^*(3)\phi_1(3)dv_3$$

se anula pois ϕ_1 e ϕ_2 são ortogonais.

Assim, se $\hat{P} \neq \hat{P}'$, *todas* as integrais sobre o operador $\hat{h}(1)$ (ou, em geral, sobre qualquer operador de um elétron) são iguais a zero.

(2) $P = \hat{P}'$

Obtém-se 2N! integrais com $\hat{P}$ e $\hat{P}'$ iguais; para todas elas, o fator

$$(-1)^{P+P'}$$

é $(-1)^{2P} = +1$ e a diferença reside no spin-orbital associado ao elétron 1. São (2N-1)! termos para os quais o elétron 1 está associado a um certo spin-orbital $\phi_i\alpha$ ou $\phi_i\beta$:

$$\int \phi_i^* \{^{\alpha}_{\beta}(1)\ \hat{h}(1)\phi_i \{^{\alpha}_{\beta}(1)d\tau_1 \quad \int \cdots \int \phi_N^*(2N)\beta(2N)\phi_N(2N)\beta(2N)d\tau_{2N} =$$

$$= \int \phi_i^*(1)\hat{h}(1)\phi_i(1)dv_1$$

pois é possível fazer (2N-1)! permutações dos 2N-1 elétrons, deixando o elétron 1 associado ao spin orbital $\phi_i\{^{\alpha}_{\beta}$.

Juntando tudo, a expressão para $< H_1 >$ é a seguinte:

$$< H_1 > = \frac{1}{(2N-1)!} \cdot (2N-1)! \sum_i^N 2\int \phi_i^*(1)\, \hat{h}(1)\phi_i(1)dv_1$$

$$< H_1 > = 2 \sum_i^N h_{ii} \tag{A12.7}$$

O fator 2 aparece devido a que o mesmo orbital ϕ_i está associado às duas funções de spin α e β.

1.2 - O Valor Médio de $\hat{H}_2$

O valor médio $< H_2 >$ pode ser calculado de maneira análoga. Neste caso, e para a função Ψ antisimétrica, a dupla soma:

$$\sum_{i<j}^{2N}\sum \frac{1}{r_{ij}}$$

pode ser substituida por:

$$\frac{2N(2N-1)}{2} \cdot \frac{1}{r_{12}}$$

e

$$< H_2 > = \frac{1}{2(2N-2)!} \sum_P \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \int\ldots\int \hat{P}\{\phi_1^*(1)\alpha(1)\ldots\phi_N^*(2N)\beta(2N)\}$$

$$\frac{1}{r_{12}}\, \hat{P}'\{\phi_1(1)\alpha(1)\ldots\phi_N(2N)\beta(2N)\}d\tau_1\ldots d\tau_{2N} \tag{A12.8}$$

Consideremos separadamente os três casos seguintes $\hat{P} = \hat{P}'$, $\hat{P} \neq \hat{P}'$ em mais de dois elétrons, e $\hat{P} \neq \hat{P}'$ em dois elétrons somente.

(1) $\hat{P} = \hat{P}'$

Quando $\hat{P} = \hat{P}'$, podemos fazer (2N-2)! permutações nas quais os elétrons 1 e 2 estão associados aos mesmos spin-orbitais $\phi_i\{^{\alpha}_{\beta}$ e $\phi_j\{^{\alpha}_{\beta}$. Se os dois orbitais ϕ_i e ϕ_j são diferentes ($i\neq j$), estes podem estar associados a quatro possíveis combinações das funções de spin: $\alpha(1)\alpha(2)$; $\alpha(1)\beta(2)$; $\beta(1)\alpha(1)$; $\beta(1)\beta(2)$, e para cada integral

$$J_{ij} \equiv \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \phi_i(1)\phi_j(2)d\tau_1 d\tau_2 \tag{A12.9}$$

há 4(2N-2)! termos. A integral J_{ij} é chamada *integral de Coulomb* ...

to, se i=j, ou seja, se as funções espaciais dos dois elétrons são as mesmas, as funções de spin devem ser diferentes, sendo que as duas possibilidades são: $\alpha(1)\beta(2)$ e $\beta(1)\alpha(2)$.
Assim, há $2(2N-2)!$ termos do tipo

$$J_{ii} = \int \phi_i^*(1)\phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\phi_i(2)d\tau_1 d\tau_2 \qquad (A12.10)$$

(2) $\hat{P} \neq \hat{P}'$ em mais de dois elétrons

Se $\hat{P}$ difere de $\hat{P}'$ em mais de dois elétrons, é fácil demonstrar que as integrais valem zero.

(3) $\hat{P} \neq \hat{P}'$ em dois elétrons

Se $\hat{P}$ difere de $\hat{P}'$ em só dois elétrons porém, as funções têm apenas dois spin-orbitais invertidos (ou seja duas fileiras no determinante de Slater de uma das Ψ). Novamente é preciso considerar vários casos:

(i) se ambos spin-orbitais têm a mesma parte espacial, $\phi_i=\phi_j$, a integral é do tipo

$$\int \phi_i^*(1)\alpha(1)\phi_i^*(2)\beta(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\beta(1)\phi_i(2)\alpha(2)d\tau_1 d\tau_2$$

que é igual a zero porque as funções de spin são ortogonais.

(ii) se as partes espaciais são diferentes, e os spin também,

$$\int \phi_i^*(1)\alpha(1)\phi_j^*(2)\beta(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\beta(1)\phi_i(2)\alpha(2)d\tau_1 d\tau_2$$

a qual também é igual a zero por causa da ortogonalidade das funções de spin.

(iii) se as partes espaciais são diferentes mas as de spin são iguais, a integral é, por exemplo

$$\int \phi_i^*(1)\alpha(1)\phi_j^*(2)\alpha(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\alpha(1)\phi_i(2)\alpha(2)d\tau_1 d\tau_2 \qquad (A12.11)$$

que se reduz a

$$K_{ij} \equiv \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(1)\phi_i(2)d\tau_1 d\tau_2 \qquad (A12.12)$$

A integral K_{ij} se denomina *integral de troca*. Se aos orbitais ϕ_i e ϕ_j da eq. A12.12 se associam funções de spin β, o resultado será o mesmo. Ainda, para cada par de orbitais (ϕ_i,ϕ_j) há $(2N-2)!$ permutações dos outros spin-orbitais.

Assim, a contribuição de cada par (ϕ_i, ϕ_j) à energia total devido às integrais de troca é de

$$2(2N-2)!K_{ij}$$

Finalmente, voltando à eq. A12.8 temos:

$$< H_2 > = \sum_i^N J_{ii} + \sum_i^N \sum_{j\neq i}^N (2\ J_{ij} - K_{ij}) \qquad \text{(A12.13)}$$

Os K_{ij} aparecem com sinal negativo porque correspondem à uma permutação ímpar.

1.3 - Cálculo de $< E >$

Juntando os dois valores médios (A12.7) e (A12.13) temos:

$$< E > = 2 \sum_i^N h_{ii} + \sum_i^N J_{ii} + \sum_i^N \sum_{j\neq i}^N (2\ J_{ij} - K_{ij}) \qquad \text{(A12.14)}$$

Esta expressão pode ser simplificada observando que

$$J_{ii} = K_{ii} = \int \phi_i^*(1)\phi_i^*(2)\ \frac{1}{r_{12}}\ \phi_i(1)\phi_i(2)d\tau_1 d\tau_2$$

de modo que

$$< E > = 2 \sum_i^N h_{ii} + \sum_i^N \sum_j^N (2\ J_{ij} - K_{ij}) \qquad \text{(A12.15)}$$

Cada termo da primeira somatória na eq. A12.15, $2\ h_{ii}$, corresponde à interação entre um elétron no orbital ϕ_i e o núcleo; o fator de 2 é devido a que dois elétrons ocupam cada orbital ϕ_i. Os termos

$$\sum_j^N (2\ J_{ij} - K_{ij})$$

representam a repulsão entre um elétron no orbital ϕ_i e os outros elétrons. É interessante definir um conjunto de *energias orbitais* ε_i para um elétron ocupando o orbital ϕ_i:

$$\varepsilon_i = h_{ii} + \sum_J^N (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad \text{(A12.16)}$$

Se fizermos a soma destas energias orbitais sobre todos os elétrons do sistema, teremos:

$$2 \sum_{i}^{N} \varepsilon_i = 2 \sum_{i}^{N} h_{ii} + 2\sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} (2J_{ij}-K_{ij}) \qquad \text{(A12.17)}$$

Comparando esta expressão com a da energia total $< E >$ da eq. A12.15,observamos que

$$< E > = 2 \sum_{i}^{N} \varepsilon_i - \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} (2J_{ij}-K_{ij}) \qquad \text{(A12.18)}$$

o qual é facilmente justificado já que na energia total, a repulsão entre cada par de elétrons em ϕ_i e ϕ_j deve ser contada só uma vez.

2 - AS EQUAÇÕES DE HARTREE-FOCK

Na secção anterior vimos que, dada uma função de onda *aproximada*, escrita como um determinante de Slater em termos de um conjunto de funções de um elétron $\{\phi_i\}$, a expressão geral para a energia do sistema é:

$$E = 2 \sum_{i}^{N} h_{ii} + \sum_{i}^{N} \sum_{j}^{N} (2J_{ij}-K_{ij}) \qquad \text{(A12.15)}$$

Podemos aplicar o método variacional para achar as melhores funções de base ϕ_i, isto é, aquelas tais que se formarmos Ψ como um único determinante de Slater na base das ϕ_i, a energia é mínima:

$$\delta E = 0$$

A variação do conjunto $\{\phi_i\}$ porém está sujeita à restrição de que continue sendo um conjunto ortonormal

$$S_{ij} = \begin{cases} 0 \text{ se } i \neq j \\ 1 \text{ se } i = j \end{cases}$$

ou seja, que:

$$\delta S_{ij} = 0$$

O método que permite variar E mantendo a ortonormalidade da base é um método matemático bem conhecido, o dos *multiplicadores de Lagrange*. Formamos uma função G:

$$G = < E > - \sum_{i} \sum_{j} \lambda_{ij} S_{ij}$$

onde os λ_{ij} são os multiplicadores de Lagrange, por enquanto, parâmetros indeterminados, e procuramos o mínimo na função G:

$$\delta G = \delta E - \sum_{ij}\sum \lambda_{ij}\delta S_{ij} = 0$$

Substituindo E por seu valor (eq. A12.15):

$$2\sum_i \delta h_{ii} + \sum_i^N \sum_j^N (2\delta J_{ij} - \delta K_{ij}) - \sum_i \sum_j \lambda_{ij}\delta S_{ij} = 0 \qquad \text{(A12.19)}$$

Os termos da primeira soma na equação anterior:

$$\delta h_{ii} = \delta\int \phi_i^*(1)\hat{h}(1)\phi_i(1)d\tau_1 =$$

$$= \int(\delta\phi_i^*(1))\hat{h}(1)\phi_i(1)d\tau_1 + \int\phi_i^*(1)\hat{h}(1)(\delta\phi_i(1))d\tau_1$$

podem ser reescritos como:

$$\delta h_{ii} = \int(\delta\phi_i^*(1))\hat{h}(1)\phi_i(1)d\tau_1 + \text{complexo conjugado}$$

Analogamente:

$$\delta J_{ij} = \int(\delta\phi_i^*(1))\phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(1)\phi_j(2)d\tau_1 d\tau_2 +$$

$$+ \int\phi_i^*(1)(\delta\phi_j^*(2))\frac{1}{r_{12}}\phi_i(1)\phi_j(2)d\tau_1 d\tau_2 + \text{c.c.}$$

ou utilizando o *operador integral de Coulomb*:

$$\hat{J}_j(1) \equiv \int\psi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\psi_j(2)d\tau_2 \qquad \text{(A12.20)}$$

$$\delta J_{ij} = \int(\delta\phi_i^*(1))\hat{J}_j(1)\phi_i(1)d\tau_1 + \int(\delta\phi_j^*(1))\hat{J}_i(1)\phi_j(1)d\tau_1 + \text{c.c.}$$

Para as integrais de troca,

$$\delta K_{ij} = \int(\delta\phi_i^*(1))\hat{K}_j(1)\phi_i(1)d\tau_1 + \int(\delta\phi_j^*(1))\hat{K}_i(1)\phi_j(1)d\tau_1 + \text{c.c.}$$

definimos o *operador integral de troca*, $\hat{K}_j(1)$, como um operador que tem a seguinte propriedade:

$$\hat{K}_j(1)\phi_i(1) = \left\{\int\phi_j^*(2)\frac{1}{r_{12}}\phi_i(2)\right\}\phi_j(1) \qquad \text{(A12.21)}$$

Finalmente, a variação das integrais de recobrimento é dada por

$$\delta S_{ij} = \int (\delta\phi_i^*(1))\phi_j(1)d\tau_1 + c.c.$$

Juntando todos os termos e pondo em evidência as diferenciais:

$$\sum_i \int (\delta\phi_i^*(1)\left\{2\hat{h}(1)\phi_i(1) + 2\sum_j^N(2\hat{J}_j(1)-\hat{K}_j(1))\phi_i(1) - \sum_j^N \lambda_{ij}\phi_j(1)\right\}d\tau_1 + c.c. = 0$$

O fator 2 que aparece na frente da primeira soma sobre j é devido à que tanto J_{ij} como J_{ji} contribuem com um termo idêntico, e analogamente K_{ij} e K_{ji}. Como as variações das funções e dos seus complexos conjugados são independentes, cada termo da soma em i deve ser identicamente igual a zero. Assim:

$$\left[2\hat{h}(1) + 2\sum_j^N(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1))\right]\phi_i(1) - \sum_j^N \lambda_{ij}\phi_j(1) = 0 \qquad i = 1,2,\ldots N$$

Substituindo, *por conveniência*,

$$\lambda_{ij} \equiv 2\,\varepsilon_{ij}$$

e dividindo tudo por dois, temos:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_j^N(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)\right]\phi_i(1) = \sum_j^N \varepsilon_{ij}\phi_j(1) \qquad i = 1,2,\ldots N \tag{A12.22}$$

A expressão contida entre os colchetes se denomina *operador de Fock*, $\hat{F}$:

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \sum_j^N(2\hat{J}_j(1) - \hat{K}_j(1)) \tag{A12.23}$$

Temos então um *conjunto de equações diferenciais de um elétron:*

$$\hat{F}\,\phi_i(1) = \sum_j^N \varepsilon_{ij}\phi_j(1) \qquad i = 1,2,\ldots,N \tag{A12.24}$$

Vemos imediatamente que se todos os ε_{ij} com $i \neq j$ fossem iguais a zero, a eq. (A12.24) seria uma equação de autovalores. Isto pode ser conseguido mudando-se o conjunto de base $\{\phi_i\}$. Com efeito, os orbitais ϕ_i não são únicos. Qualquer combinação linear,

$$\phi_i' = \sum_j T_{ij}\phi_j$$

também é autofunção do operador $\hat{F}$, se os coeficientes T_{ij} são tais que:

$$\sum_k T^*_{ik} T_{kj} = \delta_{ij} \tag{A12.25}$$

Uma transformação que obedece o requisito (A12.25) é uma *transformação unitária*. Em forma matricial é

$$T^+T = 1 \tag{A12.26}$$

onde T^+ é a matriz *adjunta* de T, ou seja a matriz transposta conjugada.

A eq. (A12.24) pode ser escrita em forma matricial:

$$\hat{F}\phi = \varepsilon\phi \tag{A12.27}$$

Multipliquemos ambos membros desta equação por T pela esquerda, e insiramos a matriz $\mathbf{1}$, ou, o que é equivalente, o produto T^+T :

$$T\hat{F}\underbrace{T^+T}_{1}\phi = T\varepsilon\underbrace{T^+T}_{1}\phi$$

Agrupando os fatores, temos:

$$\left[T\hat{F}T^+\right]T\phi = \left[T\varepsilon T^+\right]T\phi$$

ou

$$\hat{F}'\phi' = \varepsilon'\phi'$$

que é análoga à eq. (A12.27). Em particular podemos escolher uma matriz T tal que ε' seja diagonal. Neste caso, teremos uma série de equações de autovalores

$$\hat{F}'\phi'_i = \varepsilon'_{ii}\phi'_i \qquad i = 1,2,\ldots,N \tag{A12.28}$$

para o operador $\hat{F}'$. É possível demonstrar que o operador $\hat{F}'$ na base $\{\phi'_i\}$ é exatamente análogo ao operador $\hat{F}$ na base $\{\phi_i\}$ de modo que as eqs. (A12.28) *representam o mesmo problema* que as eqs. (A12.24). As eqs. (A12.28) são as *equações de Hartree-Fock*, e os orbitais $\{\phi'_i\}$ são os *orbitais canonicos de Hartree-Fock*.

Podemos então deixar de colocar os apóstrofos na eq. (A12.28), e escrever diretamente

$$\hat{F}'\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \qquad i = 1,2,\ldots,N$$

com

$$\hat{F} = \hat{h}(1) + \sum_j(2\hat{J}_j-\hat{K}_j)$$

Notamos que o autovalor ε_i:

$$\varepsilon_i = \int\phi_i\ \hat{F}\ \phi_i d\tau = F_{ii}$$

$$= \int\phi_i\left[\hat{h}(1) + \sum_j(2\hat{J}_j-\hat{K}_j)\right]\phi_i d\tau = h_{ii} + \sum_j(2J_{ij}-K_{ij})$$

é exatamente igual a energia orbital ε_i definida na eq. (A12.16). Estas são chamadas de *potenciais de ionização de Koopmans* |6| ou potenciais *verticais*.

A resolução das equações de Hartree-Fock se faz da maneira seguinte. Como o operador de Fock, $\hat{F}$, contém os operadores integrais $\hat{J}_j$ e $\hat{K}_j$ definidos em termos de um conjunto de orbitais de base $\{\phi_i\}$, inicia-se o processo *postulando* uma forma para o conjunto $\{\phi_i\}$: por exemplo, os $\phi_i^{(0)}$ podem ser autofunções do operador $\hat{h}(1)$

$$\hat{h}(1)\phi_i^{(0)}(1) = \varepsilon_i^{(0)}\phi_i^{(0)}$$

Com essas funções calcula-se o operador de Fock e resolvem-se as equações de Hartree-Fock. As soluções $\{\phi_i^{(1)}\}$ formam um novo conjunto de base no qual pode se definir novamente o operador de Fock. O processo continua até que os orbitais permaneçam invariantes sob novas iterações, dentro da margem de precisão requerida. Se os $\phi_i^{(0)}(1)$ estão bem escolhidos geralmente o processo converge.

É interessante discutir qual o significado físico do operador de Fock: ele representa um Hamiltoniano efetivo de um elétron tal que a energia potencial do campo no qual o elétron se encontra é constituida das seguintes partes:

(1) a energia de interação com os núcleos

(2) a energia de repulsão com todos os elétrons de *spin oposto* ao do elétron considerado

$$\sum_j \hat{J}_j$$

(3) a energia de interação com todos os elétrons de *igual spin* ao do

elētron considerado:

$$\sum_j (\hat{J}_j - \hat{K}_j)$$

que ē menor que a interação (2) devido a que, para uma função antisimētrica, dois elētrons com o mesmo spin *não* podem ocupar o mesmo orbital e consequentemente nunca estão muito perto um do outro; assim a sua energia de repulsão ē menor.

Para uma interpretação fīsica mais detalhada das equações de Hartree-Fock, ver, por exemplo a referēncia [7].

3 - ENERGIA DE IONIZAÇÃO: *Teorema de Koopmans* [6]

Para um sistema de capa fechada com 2N elētrons, a função de onda do estado fundamental pode ser escrita como:

$$\Psi(1,2,\ldots,2N) = \hat{A}\{\phi_1(1)\alpha(1)\phi_1(2)\beta(2)\phi_2(3)\alpha(3)\ldots\phi_N(2N)\beta(2N)\}$$

e a sua energia ē dada por

$$E = 2\sum_i h_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \qquad \text{(A12.15)}$$

Para um estado ionizado do sistema, obtido, por exemplo, pela remoção de um elētron do spin-orbital $\phi_k\beta$ tal que ε_k não ē degenerado, podemos supor que os outros orbitais não são alterados, e construir a função de onda do sistema de 2N-1 elētrons:

$$\Psi(-\phi_k\beta) = \hat{A}\{\phi_1(1)\alpha(1)\ldots\phi_k(m)\alpha(m)\phi_{k+1}(m+1)\alpha(m+1)\ldots\phi_N(2N-1)\beta(2N-1)\}$$

A energia correspondente ē:

$$E(-\phi_k\beta) = 2\sum_i h_{ii} - h_{kk} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) - \sum_i (2J_{ik} - K_{ik}) = E - h_{kk} - \sum_i (2J_{ik} - K_{ik})$$

Nesta aproximação, a energia I_k necessāria para remover um dos elētrons que ocupa o orbital ψ_k ē dada por:

$$I_k = E(-\phi_k\beta) - E = -h_{kk} - \sum_i (2J_{ik} - K_{ik}) \qquad \text{(A12.29)}$$

Comparando esta expressão com a definição das energias orbitais (A12.16), ve

mos que

$$I_k = -\varepsilon_k \ . \qquad \text{(A12.30)}$$

Koopmans demonstrou que a extremalização da eq. A12.29, $\delta I_k=0$, sujeita a ortonormalidade dos orbitais, é equivalente à eq. A12.28 para os orbitais canônicos de Hartree-Fock. Daí a relevância destes na interpretação das energias de ionização: se as funções de onda dos estados inicial e ionizado são expressas em termos dos *mesmos* orbitais, estes resultam serem idênticos aos orbitais canônicos de Hartree-Fock do estado inicial, e as ε_k são uma boa aproximação aos potenciais de ionização.

4 - O MÉTODO DE ROOTHAAN-HARTREE-FOCK

Para sistemas com muitos elétrons a resolução das equações de Hartree-Fock pode ser feita de maneira aproximada pelo método de Roothaan-Hartree-Fock no qual os orbitais de Hartree-Fock $\{\phi_i\}$, são aproximados como combinações lineares de funções de base $\{\chi_\mu\}$:

$$\phi_i = \sum_\mu c_\mu^{(i)} \chi_\mu$$

Para moléculas, os ϕ_i são orbitais moleculares e os χ_μ são orbitais atômicos. O método variacional é aplicado aos parâmetros lineares $c_\mu^{(i)}$.

Calculemos primeiro as integrais h_{ii}, J_{ij} e K_{ij} da expressão (A12.17), em termos das funções $\{\chi_\mu\}$:

$$h_{ii} = \int \phi_i^*(1)\hat{h}(1)\phi_i(1)d\tau_1 = \sum_\mu \sum_\nu c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(i)} \int \chi_\mu^*(1)\hat{h}(1)\chi_\nu(1)d\tau_1 =$$

$$= \sum_{\mu\nu} c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(i)} h_{\mu\nu}$$

$$J_{ij} = \int \phi_i^*(1)\phi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(1)\phi_j(2)d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$= \sum_\mu \sum_\nu \sum_\lambda \sum_\sigma c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(j)*} c_\lambda^{(i)} c_\sigma^{(j)} \int \chi_\mu^*(1)\chi_\nu^*(2) \frac{1}{r_{12}} \chi_\lambda(1)\chi_\sigma(2)d\tau_1 d\tau_2 =$$

$$= \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(j)*} c_\lambda^{(i)} c_\sigma^{(j)} (\mu\lambda|\nu\sigma)$$

onde o símbolo $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ se refere à integral sobre $\frac{1}{r_{12}}$ tal que as funções da

esquerda estão associadas ao elétron 1 e as da direita, ao elétron 2. Analogamente:

$$K_{ij} = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(j)*} c_\lambda^{(j)} c_\sigma^{(i)} (\mu\sigma|\nu\lambda)$$

Substituindo estas expressões na eq. (A12.17) temos:

$$E = 2\sum_i^N \sum_{\mu\nu} c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(i)} h_{\mu\nu} + \sum_i^N \sum_j^N \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(j)*} c_\lambda^{(i)} c_\sigma^{(j)} (2(\mu\lambda|\nu\sigma) - (\mu\sigma|\nu\lambda))$$

É conveniente definir:

$$P_{\mu\nu} \equiv 2\sum_i^N c_\mu^{(i)*} c_\nu^{(i)}$$

Substituindo na expressão de E:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} h_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\lambda} P_{\nu\sigma} \left[(\mu\lambda|\nu\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\nu\lambda)\right] \qquad \text{(A12.31)}$$

Procuramos agora os melhores valores das constantes $c_\mu^{(i)}$, variando a energia com respeito a essas constantes. O procedimento é inteiramente análogo ao da secção anterior, e o resultado é:

$$\sum_\nu c_\nu^{(i)} h_{\mu\nu} + \sum_j^N c_\nu^{(j)*} c_\lambda^{(i)} c_\sigma^{(j)} \left[2(\mu\lambda|\nu\sigma) - (\mu\sigma|\nu\lambda)\right] = \sum_j \epsilon_{ij} \sum_\nu c_{\nu j} S_{\mu\nu}$$

$$\mu = 1,2,\ldots$$

Fazendo uma transformação unitária da base para diagonalizar a matriz $\boldsymbol{\epsilon}$, e definindo

$$F_{\mu\nu} \equiv h_{\mu\nu} + \sum_{\nu\sigma} P_{\nu\sigma} \left[(\mu\lambda|\nu\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\nu|\lambda\sigma)\right] \qquad \text{(A12.32)}$$

obtemos:

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_\nu^{(i)} = 0 \qquad \mu = 1,2,\ldots \qquad \text{(A12.33)}$$

que são as equações de *Roothaan* [2]. Em notação matricial:

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon}$$

A grande vantagem prática destas equações é que elas são simplesmente *equações algébricas* e não mais diferenciais. Dada uma base de funções $\{\chi_\mu\}$, cal-

culamos os elementos $h_{\mu\nu}$. Supondo em primeira aproximação que:

$$F_{\mu\nu}^{(0)} = h_{\mu\nu}$$

colocamos esta expressão na eq. (A12.33) e obtemos os $c_{\nu}^{(i)}$. Com estes, calculamos a matriz densidade P formada por todos os elementos $P_{\mu\nu}$, e,a partir dela, uma segunda aproximação aos elementos do operador de Fock, $F_{\mu\nu}^{(1)}$. O processo é repetido até atingir a autoconsistência.

5 - *SISTEMAS DE CAPAS ABERTAS*

Para sistemas de capas abertas as equações de Roothaan-Hartree-Fock são exatamente análogas; entretanto, como o número total de elétrons com spin α é diferente do de elétrons com spin β, o campo que atua sobre um elétron α devido aos outros elétrons é evidentemente diferente do campo que atua sobre um elétron β. No formalismo de Roothaan-Hartree-Fock postula-se uma função de onda na forma de um *único determinante de Slater não restrito*: os orbitais de base para elétrons de spin α formam um conjunto $\{\phi_i^{\alpha}\}$ completamente independente do conjunto de base dos elétrons com spin β,$\{\phi_i^{\beta}\}$. As equações de Roothaan são:

$$\sum_{\nu}(F_{\mu\nu}{}^{\alpha} - \varepsilon_i{}^{\alpha} S_{\mu\nu})\, c_{\nu}^{(i)\alpha} = 0$$

$$\sum_{\nu}(F_{\mu\nu}{}^{\beta} - \varepsilon_i{}^{\beta} S_{\mu\nu})\, c_{\nu}^{(i)\beta} = 0$$

Para maiores detalhes, ver por exemplo Ref. [8].

REFERÊNCIAS

1 - J.C. Slater; Phys, Rev., 1953.

2 - J.C. Slater, *Quantum Theory of Molecules and Solids*, vol. 4 (McGraw-Hill Book Co., New York, 1970).

3 - C.C.J. Roothaan, Rev. Mod. Phys. 32, 239, 245, (1960).

4 - D.R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc., 24; 89 (1928).

5 - V. Fock, Z. Physik, 61, 126 (1930).

6 - T. Koopmans, Physica, 1, 104 (1933).

7 - J. C. Slater, *Quantum Theory of Atomic Structure*, vols. 1 e 2 (McGraw-

Hill Book Co., New York, 1960).

8 - J.A. Pople e D.L. Beveridge, *Approximate Molecular Orbital Theory* (Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1970).

APÊNDICE 13: DETERMINAÇÃO DE TERMOS ESPECTROSCÓPICOS

1 - ELÉTRONS EQUIVALENTES

O procedimento para a determinação dos termos espectroscópicos de configurações formadas por elétrons equivalentes é descrito a seguir para a configuração p^2.

(1) *Determinar os spin-orbitais degenerados à disposição.*

Neste caso são:

$p^{-1}\alpha, p^{-1}\beta, p^{0}\alpha, p^{0}\beta, p^{1}\alpha, p^{1}\beta$

(2) *Escrever todas as possíveis maneiras de arrumar os elétrons nos spin orbitais.*

No caso de p^2, são

$$\binom{6}{2} = \frac{6!}{2!.(6-2)!} = 15$$

possibilidades que indicamos no Quadro I

QUADRO I

	Função			M_L	M_S
	$2p^{-1}$	$2p^{0}$	$2p^{1}$		
1	↑	↑	—	-1	1
2	↑	—	↑	0	1
3	—	↑	↑	1	1
4	↓	↓	—	-1	-1
5	↓	—	↓	0	-1
6	—	↓	↓	1	-1
7	↑	↓	—	-1	0
8	↑	—	↓	0	0
9	↓	↑	—	-1	0
10	↓	—	↑	0	0
11	—	↑	↓	1	0
12	—	↓	↑	1	0
13	↑↓	—	—	1	0

	Função $2p^{-1}$	$2p^0$	$2p^1$	M_L	M_S
14	—	↑↓	—	0	0
15	—	—	↑↓	2	0

(3) *Ver qual o maior valor de M_L.*

Ele deve ser igual ao maior L, já que para um valor de L, M_L pode valer $0, \pm 1, \ldots, \pm L$. No nosso caso, M_L (máx) = 2. Há então um termo espectroscopico com L=2, ou seja um termo D.

(4) *Ver quais os valores de M_S associados ao M_L máximo.*

Para a configuração p^2 só tem $M_S=0$. Assim S=0 e o termo correspondente é

^1D

(5) *Ver qual o valor máximo de M_S.*

Para dois elétrons só pode ser $M_S=1$.

(6) *Montar um quadro na forma do Quadro II.*

QUADRO II

M_S \ M_L	-2	-1	0	1	2
-1	-	4	5	6	-
0	13	7,9	8,10,14	11,12	15
1	-	1	2	3	-

Nas diferentes casas indicamos as funções correspondentes pelo seu número, de acordo com o código introduzido no Quadro I.

(7) *Achar os termos espectroscópicos tais que o número de suas componentes esteja de acordo com o número de funções em cada casa do Quadro II.*

Por exemplo, o termo ^1D tem J=2, ou seja, é cinco vezes degenerado: como S=0, todas as funções devem ter $M_S=0$, e como J=L=2, M_L deve valer 0, ±1 e ±2. Riscamos então uma função (qualquer) em cada casa da fila com $M_S=0$.

Não sobrando funções com $M_L=\pm 2$, procuramos termos espectroscópicos com L=1. Vemos que $M_L=\pm 1$ está associado à funções com $M_S=\pm 1$, indicando a existência de um termo ^3P. Os valores de J são 2,1 e 0: o termo $^3P_2$ é cinco vezes degenerado, o termo $^3P_1$ é três vezes degenerado, e o termo $^3P_0$ não é degenerado. Se riscarmos mais nove funções no quadro, só resta uma função

na casa $M_L=0$, $M_S=0$, ou seja um termo espectroscópico $^1S_0$.

Finalmente, a configuração p^2 da origem a três termos:

$^1D, ^3P, ^1S$

De acordo com as regras de Hund a ordem das energias é a seguinte:

$E_{^3P} < E_{^1D} < E_{^1S}$

2 - ELÉTRONS EQUIVALENTES E NÃO EQUIVALENTES

Consideremos o caso da configuração

$1s^2 2s 2p^2 3d$

correspondente a um estado excitado do átomo de carbono. Para acharmos os termos espectroscópicos, acoplamos primeiro os elétrons equivalentes:

$1s^2 \rightarrow {}^1S$
$2p^2 \rightarrow {}^3P, {}^1D, {}^1S$

e, separadamente, o par 2s, 3d:

$$\begin{cases} L = 2 \\ S = 1,0 \end{cases} \rightarrow {}^3D, {}^1D$$

O termo ^1S do $1s^2$ não precisa ser considerado pois não altera nada. Dos restantes, temos que combinar:

$$\begin{cases} ^3P \\ ^1D \\ ^1S \end{cases} \times \begin{cases} ^3D \\ \\ ^1D \end{cases} = \begin{cases} ^3P \times {}^3D \rightarrow \begin{cases} L = 3,2,1 \\ S = 2,1,0 \end{cases} \rightarrow {}^5F, {}^3F, {}^1F, {}^5D, {}^3D, {}^1D, {}^5P, {}^3P, {}^1P \\ ^3P \times {}^1D \rightarrow \begin{cases} L = 3,2,1 \\ S = 1 \end{cases} \rightarrow {}^3F, {}^3D, {}^3P \\ ^1D \times {}^3D \rightarrow \begin{cases} L = 4,3,2,1,0 \\ S = 1 \end{cases} \rightarrow {}^3G, {}^3F, {}^3D, {}^3P, {}^3S \\ ^1D \times {}^1D \rightarrow \begin{cases} L = 4,3,2,1,0 \\ S = 0 \end{cases} \rightarrow {}^1G, {}^1F, {}^1D, {}^1P, {}^1S \\ ^1S \times {}^3D \rightarrow \begin{cases} L = 2 \\ S = 1 \end{cases} \rightarrow {}^3D \\ ^1S \times {}^1D \rightarrow \begin{cases} L = 2 \\ S = 0 \end{cases} \rightarrow {}^1D \end{cases}$$

Finalmente, a configuração $1s^2 2s 2p^2 3d$ do átomo de carbono dá origem aos seguintes multipletes: um ^3G, um ^1G, um ^5F, três ^3F, dois ^1F, um ^5D, quatro ^3D, três ^1D, um ^5P, três ^3P, dois ^1P, um ^3S e um ^1S.

APÊNDICE 14 - MODOS NORMAIS DE VIBRAÇÃO

A função de onda de uma molécula de N átomos depende das 3N coordenadas $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \ldots, x_N, y_N, z_N$. Fazendo-se uma transformação de coordenadas, é possível separá-las em X,Y,Z do centro de massa, e 3N-3 coordenadas relativas. Uma nova transformação permite separar as três coordenadas angulares que caracterizam as rotações em volta dos três eixos da molécula (para moléculas lineares, estes são só dois). As 3N-6 coordenadas restantes, que podemos chamar de $q_1, q_1, \ldots, q_{3N-6}$, são as coordenadas vibracionais.

Para uma molécula diatômica, a energia potencial vibracional

$$V(q_1, q_2, \ldots, q_{3N-5})$$

é simplesmente V(q), e pode ser aproximada por uma função de Morse:

$$V(q) = D_e(1-e^{-\beta q})^2$$

onde q representa a variação na distância internuclear R com relação a distância internuclear de equilibrio R_e:

$$q = R-R_e$$

Vimos no Cap. VIII que era conveniente expandir V(q) numa série de potencias de q:

$$V(q) = V(0) + \left(\frac{dV}{dq}\right)_0 q + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2V}{dq^2}\right)_0 q^2 + \ldots$$

pois, para valores pequenos de $q(q<1)$, esta série converge, e

$$V(q) \simeq \frac{1}{2} k\, q^2$$

Para uma molécula poliatômica, o mesmo pode ser feito para deslocamentos pequenos $q_1, q_2, \ldots q_{3N-6}$ em volta da geometria de equilíbrio ($q_1 = q_2 = \ldots = q_{3N-6} = 0$) e a expansão é a seguinte:

$$V(q_1, q_2, \ldots q_{3N-6}) = V(0,0,\ldots,0) + \sum_{i=1}^{3N-6}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial q_i}\right)_{q_\ell}\right]_{0,0,\ldots,0} q_i$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{i,j=1}^{3N-6}\left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_{q_\ell}\right]_{0,0,\ldots,0} q_i q_j + \ldots$$

No equilíbrio o potencial é zero, e como é um mínimo, as derivadas primeiras são todas nulas também. Desprezando os têrmos de potencias maiores que 2, temos:

$$V(q_1, q_2, \ldots, q_{3N-6}) = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{3N-6} f_{ij} q_i q_j$$

onde

$$f_{ij} = \left[\left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j}\right)_{q_\ell} \right]_{0,0,\ldots,0}$$

As constantes f_{ij} formam uma matriz $\mathbf{f}$ que pode ser diagonalizada por uma transformação linear das coordenadas q_i. Assim, nas coordenadas

$$Q_i = \sum_k U_{ki} q_i$$

onde os U_{ki} são os elementos de uma matriz $\mathbf{U}$ ortogonal, temos:

$$f_{ij} = f_{ii} \delta_{ij}$$

e

$$V(Q_1, Q_2, \ldots, Q_{3N-6}) = \frac{1}{2} f_{11} Q_1^2 \frac{1}{2} f_{22} Q_2^2 + \ldots \frac{1}{2} f_{3N-6,\ 3N-6}\, Q_{3N-6}^2$$

de modo que a energia potencial é simplesmente uma soma de potenciais harmônicos simples nas 3N-6 coordenadas *independentemente*, e a equação de Schrödinger vibracional é separável em 3N-6 equações do oscilador harmônico;a energia é a soma de 3N-6 energias de vibração:

$$E_v = (v + \frac{1}{2}) h \nu_0$$

que diferem apenas na frequência fundamental ν_0, e a função de onda é o produto de 3N-6 funções vibracionais:

$$\Psi_{vibr} = \psi_{v_1}(Q_1) \psi_{v_2}(Q_2) \ldots \psi_{v_{3N-6}}(Q_{3N-6})$$

onde:

$$\psi_{v_i}(Q_i) = N_{v_i} H_{v_i}(Q_i) e^{-\beta Q_i^2/2}$$

As coordenadas Q_i são chamadas de *coordenadas normais*, como Q_i é uma combina_

ção linear de coordenadas de todos os átomos da molécula, é claro que uma vibração em termos de Q_i envolve uma oscilação de *todos* os átomos da molécula, *com uma mesma frequência* ν_0: a essa vibração conjunta dá-se o nome de *modo normal de vibração*. É importante notar porém que as vibrações reais dos átomos da molécula são uma superposição de todos os movimentos em cada modo normal e que os modos normais são um artífício que facilita o estudo das vibrações moleculares.

Uma análise completa em termos de modos normais porém só pode ser feita para moléculas pequenas ou para moléculas com muita simetria, para as quais pode se utilizar a teoria de grupos.

Na prática o problema *não se resolve* escrevendo a matriz $\mathbf{f}$ e diagonalizando-se. Utiliza-se, em vez disso, a propriedade das coordenadas normais *de serem autofunções* dos operadores de simetria da molécula, i.e., se a molécula possue um eixo de rotação $\hat{C}_2$ por exemplo, deverá ser:

$$\hat{C}_2 Q_i = a_i Q_i$$

onde a_i é um número. É evidente então que a aplicação da teoria de grupos deve facilitar notavelmente a obtenção dos Q_i. Para moléculas pequenas pertencentes a grupos pontuais de simetria que só possuem representações irredutíveis unidimensionais [1], como é o caso da molécula de água, os Q_i podem ser obtidos de uma maneira intuitiva analisando como se transformam as coordenadas x_i, y_i, z_i de todos os átomos sob as operações de simetria molecular.

Consideremos a molécula de água: como é planar, o movimento dos átomos fora do plano pode ser considerado como translacional ou rotacional; as coordenadas para vibração são então as indicadas na Fig. A14.1. Determine-

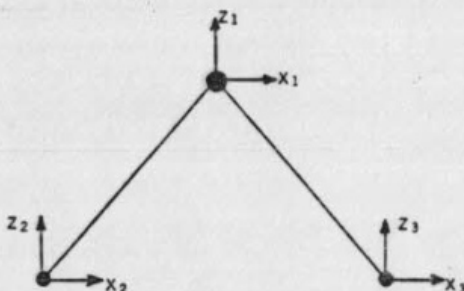



Fig. A14.1 - *Coordenadas dos átomos na molécula de água.*

mos a simetria dos vetores unitários x_1, x_2, x_3, z_1, z_2 e z_3 com relação às operações $\hat{\sigma}_v(xz)$, $\hat{C}_2$ e $\hat{\sigma}'_v(yz)$. No referente a $\hat{\sigma}_v(xz)$ todos são simétricos pois

se encontram no plano. As operações $\hat{C}_2$ e $\hat{\sigma}'_v$ transformam as coordenadas dos dois H umas nas outras de modo que é necessário formar primeiro "coordenadas de grupo" análogas aos orbitais de grupo introduzidos anteriormente:

$$x_+ = x_2 + x_3$$

$$x_- = x_2 - x_3$$

$$z_+ = z_2 + z_3$$

$$z_- = z_2 - z_3$$

(É importante notar aqui que estas combinações não representam um vetor, mas sim um *conjunto de vetores*). A classificação em simétricos (S) e antisimétricos (A) é a seguinte:

Coordenada	$\hat{\sigma}'_v$	$\hat{C}_2$
x_1	A	A
z_1	S	S
x_+	A	A
x_-	A	S
z_+	S	S
z_-	A	A

Combinando as coordenadas que têm simetrias idênticas, obtemos três grupos:

$$(x_1, x_+, z_-); \quad (z_1, z_+); \quad (x_-)$$

Vemos imediatamente que uma das coordenadas normais será:

$$Q_1 = x_- = x_2 - x_3$$

representada na Fig. A14.2(a). As coordenadas z_1 e z_+ podem se combinar arbitrariamente para formar duas novas funções

$$Q_2 = az_1 + bz_+; \quad Q_2' = a'z_1 + b'z_+$$

onde a,b, a' e b' são constantes arbitrárias. Um possível par (Q_2, Q_2') formado por soma e diferença de z_1 e z_+ está representado na Fig. A14.2(b); neste exemplo Q_2 corresponde a uma vibração: os valores dos coeficientes a e b são determinados pela condição de que o centro de massa permaneça fixo duran-

te a vibração.

$$\Delta z_{CM} = \frac{\sum_i M_i z_i}{\sum_i M_i} = 0$$

ou

$$M_O a z_1 + M_H b(z_2 + z_3) = 0$$

ou ainda

$$M_O a z_1 + M_H b z_+ = 0$$

Como z_1 e z_+ são unitários, a relação entre seus coeficientes no modo normal deve ser:

$$\frac{a}{b} = -\frac{M_H}{M_O}$$

e se escolhemos a=1, será

$$b = -\frac{M_O}{M_H}$$

e

$$Q_2 = z_1 - \frac{M_O}{M_H} z_+$$

Finalmente, as coordenadas x_1, x_+ e z_- podem se combinar para formar três novas funções, mas a resolução não é tão simples: observamos que x_+ e x_- envolvem os mesmos átomos; podemos novamente fazer a soma e a diferença destas coordenadas de grupo para formar combinações de híbridos (i.e., por exemplo $h_2 = cx_2 + dz_2$ sobre o átomo H_2)

$$h_+ = c(x_2 + x_3) + d(z_2 - z_3) = h_2 + h_3$$

$$h_- = c'(x_2 + x_3) - d'(z_2 - z_3) = h_2' + h_3'$$

as quais estão ilustradas na Fig. A14.3. Os coeficientes c,d,c' e d' podem ser escolhidos para que os híbridos resultantes se encontrem, ou sobre os eixos de ligação da molécula, ou sobre as perpendiculares a eles. As coordenadas h_+ e h_- devem ainda ser combinadas com x_1 para formar Q_3, Q_3' e Q_3'' (Fig. A14.2(c). Observamos que somente a combinação de h_+ com $(-x_1)$ dá origem a

Q_1

(a)

Q_2 Q_2'

(b)

Q_3 Q_3' Q_3''

(c)

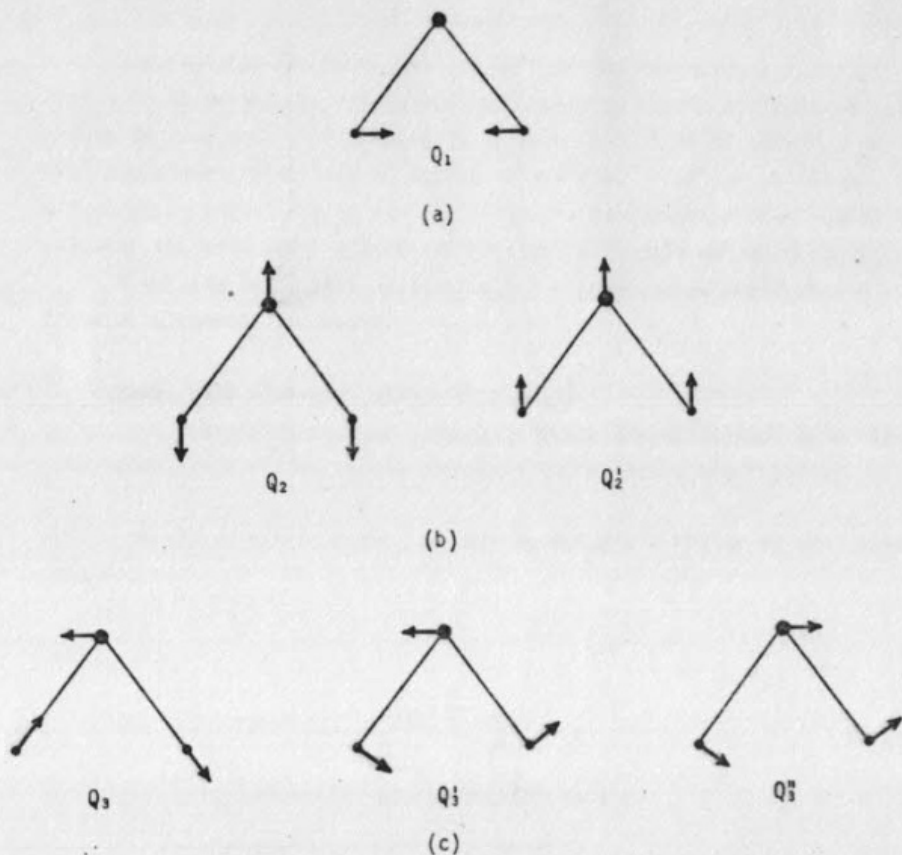



Fig. A14.2 - *Combinações simetrizadas de* $x_1, x_2, x_3, z_1, z_2, z_3$.

uma vibração; as outras são rotações (Q_3') ou translações (Q_3''). Os coefi-

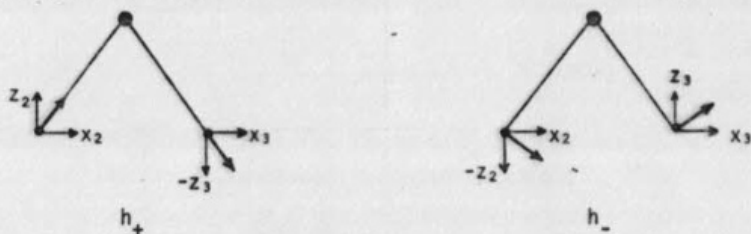



Fig. A14.3 - *Combinações de* x_+ *e* x_-.

cientes r e s em

$$Q_3 = r\,h_+ - s\,x_1$$

são determinados pela condição de que o centro de massa permaneça fixo no es_

paço.

As três coordenadas normais de vibração são Q_1, Q_2 e Q_3 e se denominam modos de deformação, estiramento simétrico e estiramento assimétrico respectivamente. Para maiores detalhes ver Refs. [1],[2] e [3].

REFERÊNCIAS

1 - F.A. Cotton, *Chemical Applications of Group Theory* (Wiley-Interscience, 2ª Ed., New York, 1971.)

2 - M. Karplus e R.N. Porter, *Atoms and Molecules* (W.A. Benjamin, New York, 1970).

3 - E.B. Wilson, J.C. Decius e P.C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York, 1955).

APÊNDICE 15 - PROGRAMA HUCKL

O nosso programa HUCKL calcula pelo método de Hückel simples as energias e coeficientes dos orbitais moleculares, as cargas eletrônicas π, e as ordens de ligação. O programa está escrito em FORTRAN IV adaptado para um mini-computador HP2100 com 65 Kbytes de memória. Pode ser utilizado, sem modificações, para moléculas com até 45 orbitais π, podendo este número ser facilmente incrementado. A diagonalização é feita pelo método de Jacobi.

A entrada de dados é muito simples: o programa automaticamente torna todos os elementos da matriz H iguais a:

zero, para elementos diagonais ($\alpha = 0$)
-1, para elementos não diagonais entre átomos ligados ($\beta = -1$)
zero, para elementos não diagonais entre átomos não ligados.

Assim, se houver heteroátomos, os valores dos α's e β's devem ser indicados como dados.

DADOS

1º Cartão: em formato (3I4, 32A2):

i) o número de átomos com orbitais π
ii) o número de elétrons na nuvem π
iii) o número de "vizinhos", ou seja, uma sequência tal que todos os átomos ligados apareçam como "vizinhos".
iv) o nome do composto.

2º Cartão: em formato (30I2), a sequência de "vizinhos".

3º Cartão: em formato (2I3, F10.5), os elementos da matriz H correspondentes aos heteroátomos, na forma seguinte:

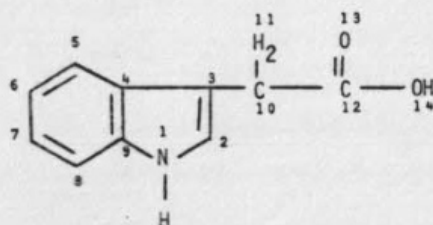
I, J, H(I, J)

4º Cartão: idem
.
.
.

Um cartão branco, e recomeçar com outra molécula.

Se não houver mais moléculas:

Mais um cartão branco.

EXEMPLO: Consideremos a molécula de ácido 3-indolilacético:

Os cartões de dados para a aplicação do método de Hückel são os seguintes:

--14--16--19-ACIDO-3-INDOLILACETICO

-3-4-5-6-7-8-9-1-2-310121011141113

--1--1--1.5

-11-11--0.5

-13-13--1.0

-14-14--2.0

--1--2--0.8

--1--9--0.8

-10-11--1.9

-12-13--1.0

-12-14--2.0

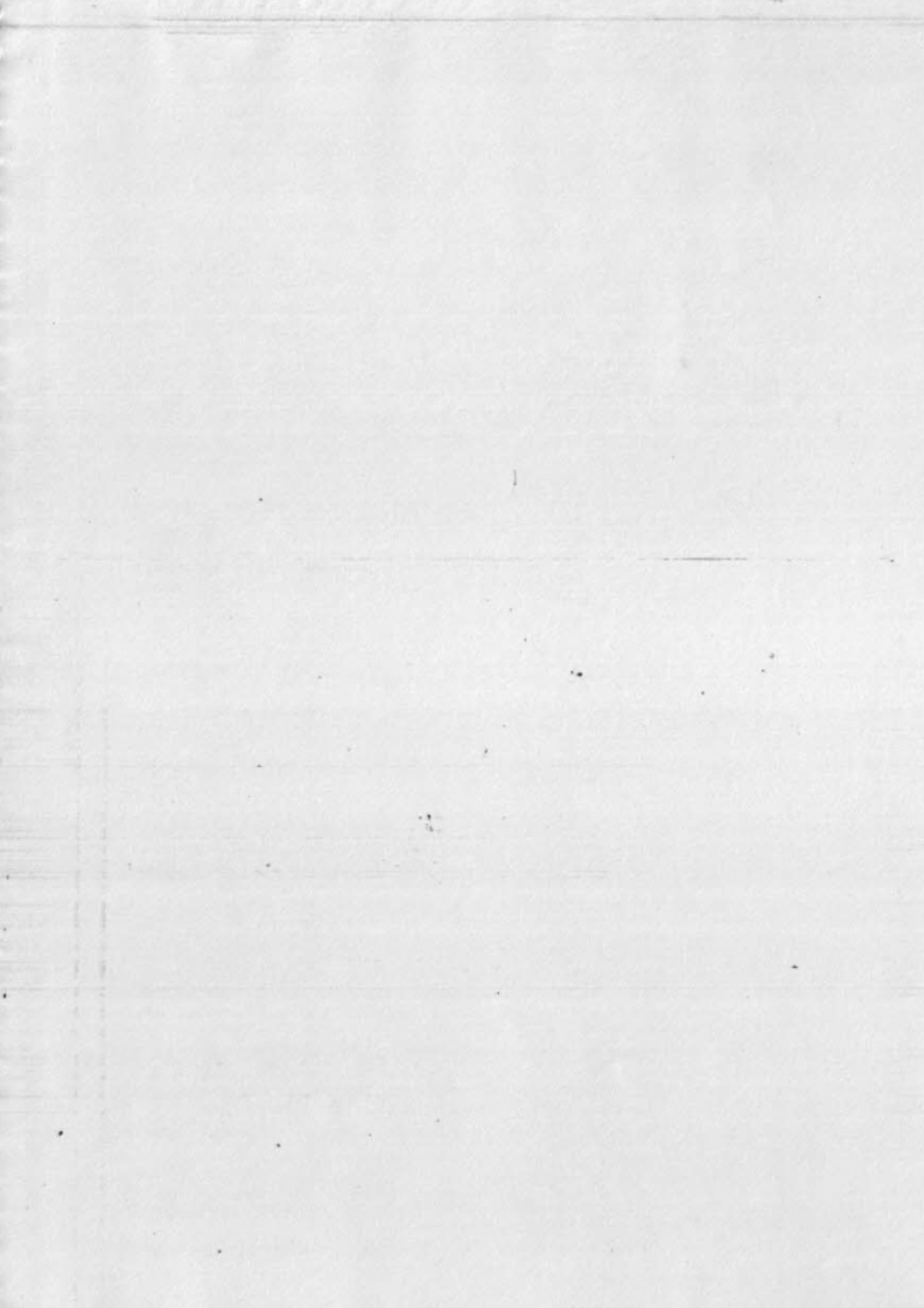
dois cartões brancos.

```
0001  FTN4
0002          PROGRAM HUANK(3)
0003  C       COMO PREPARAR OS DADOS
0004  C       N DE ATOMOS, N DE ELETRONS, N DE VIZINHOS, LABEL
0005  C       SEQUENCIA DE VIZINHOS
0006  C       ELEMENTOS DE MATRIZ DIFERENTES DE 1. E DE 0.
0007  C       CARTAO BRANCO E RECOMECAR
0008  C       PARA TERMINAR, DOIS CARTOES BRANCOS
0009          INTEGER NOME1(3),ICOM(85)
0010          COMMON ICOM,FCOM(3105)
0011          DATA NOME1/2HRD,2HHU,2HA /
0012          CALL EXEC(8,NOME1)
0013          END
0014          PROGRAM RDHUA(5)
0015          INTEGER NOME2(3),NA(80),N,NELEC,NVIZ,NVIZ1,KP(45),
0016         1LABEL(32)
0017          DIMENSION H(1035),COL(45,45)
0018          COMMON N,NELEC,NVIZ,NVIZ1,NA,FCOM(3105)
0019          EQUIVALENCE(COL(1,1),FCOM(1)),(H(1) ,FCOM(2071))
0020          DATA NOME2/2HDI,2HAG,2HI /
0021          IR=5
0022          READ(IR,100)N,NELEC,NVIZ,LABEL
0023  100     FORMAT (3I4,32A2)
0024          IF  (N) 999,999,7
0025  7       CONTINUE
0026          WRITE (6,185) LABEL
0027  185     FORMAT (1X,32A2)
0028          DO 8 I=1,N
0029  8       KP(I)=(I*I-I)/2
0030          DO 9 J=1,N
0031          DO 9 I=1,N
0032  9       COL(I,J)=0.
0033          READ(IR,101)(NA(K),K=1,NVIZ)
0034  101     FORMAT (30I2)
0035          NVIZ1=NVIZ-1
0036          WRITE(6,190) (NA(K),K=1,NVIZ)
0037  190     FORMAT (30I2)
0038          DO 10 K=1,NVIZ1
0039          NAK=NA(K)
0040          NAM1=NA(K+1)
0041  C       PRIMEIRO POR TODOS OS BETAS IGUAIS A 1
0042          COL(NAK,NAM1)=-1.
0043          COL(NAM1,NAK)=-1.
0044  10      CONTINUE
0045  12      READ(IR,102)I,J,COLIJ
0046  102     FORMAT (2I3,F10.5)
0047          IF(I)13,13,121
0048  121     CONTINUE
0049          COL(I,J)=COLIJ
0050          WRITE(6,200)I,J,COL(I,J)
0051  200     FORMAT (2I3,F10.5)
0052          GO TO 12
0053  13      CONTINUE
0054          DO 15 J=1,N
0055          DO 15 I=1,J
0056          IJ=I+KP(J)
```

```
0057  15     H(IJ)=COL(I,J)
0058         IFN=0
0059         DO 16 J=1,N
0060         IIN=IFN+1
0061         IFN=IFN+J
0062         WRITE(6,301) (H(I),I=IIN,IFN)
0063  301    FORMAT (16F5.1)
0064  16     CONTINUE
0065         CALL EXEC(8,NOME2)
0066  999    CONTINUE
0067         CALL HUANK
0068         END
0069         PROGRAM DIAGI(5)
0070         INTEGER NOME3(3),NA(80),N,NELEC,NVIZ,NVIZ1
0071         INTEGER I45,KP(45)
0072         COMMON N,NELEC,NVIZ,NVIZ1,NA,VECT(2025 ),ROOT(45),
0073        1H(1035)
0074         DATA NOME3/2HIN,2HDE,2HX /
0075         I45=45
0076         DO 5 I=1,45
0077  5      KP(I)=(I*I-I)/2
0078         CALL DRIVE(N,I45,H,KP,ROOT,VECT)
0079         CALL EXEC(8,NOME3)
0080         CALL HUANK
0081         END
0082         SUBROUTINE DRIVE (N,NJX,H,KP,E,C)
0083         INTEGER KP(1)
0084         DIMENSION C(45,45),E(45),H(1035)
0085         JFAC=-NJX
0086         DO 10 J=1,N
0087         JFAC=JFAC+NJX
0088         DO 10 I=1,N
0089         IJ=I+JFAC
0090         IF(I-J)9,11,9
0091  9      C(IJ)=0.
0092         GO TO 10
0093  11     C(IJ)=1.
0094  10     CONTINUE
0095         CALL EIGCP(N,NJX,H,KP,C)
0096         DO 12 I=1,N
0097         II=I+KP(I)
0098  12     E(I)=H(II)
0099         IN=1
0100  13     IF(IN-N)14,14,30
0101  14     SMAL=E(IN)
0102         DO 20 I=IN,N
0103         IF (SMAL-E(I))20,20,15
0104  15     SMAL=E(I)
0105         E(I)=E(IN)
0106         E(IN)=SMAL
0107         DO 16 J=1,N
0108         JIN=(IN-1)*NJX+J
0109         JI=(I-1)*NJX+J
0110         SAVE=C(JIN)
0111         C(JIN)=C(JI)
0112         C(JI)=SAVE
```

```
0113  16    CONTINUE
0114  20    CONTINUE
0115        IN=IN+1
0116        GO TO 13
0117  30    CONTINUE
0118        RETURN
0119        END
0120        SUBROUTINE EIGCB(N,NJX,H,KP,C)
0121        INTEGER KP(1)
0122        DIMENSION H(1),C(1)
0123        TOL=5.E-8
0124        Z5DP=0.5
0125        IF (N-1)200,300,200
0126  200   P=0.
0127        DO 210 J=2,N
0128        JM=J-1
0129        DO 210 I=1,JM
0130        IJ=I+KP(J)
0131        IF(P-ABS(H(IJ)))205,210,210
0132  205   P=ABS(H(IJ))
0133        I1=I
0134        J1=J
0135  210   CONTINUE
0136        I1FAC=(I1-1)*NJX
0137        J1FAC=(J1-1)*NJX
0138        I1I1=I1+KP(I1)
0139        J1J1=J1+KP(J1)
0140        I1J1=I1+KP(J1)
0141        HI1I1=H(I1I1)
0142        HJ1J1=H(J1J1)
0143        HI1J1=H(I1J1)
0144        IF(P)215,300,215
0145  215   DIFF=Z5DP*(HJ1J1-HI1I1)
0146        IF (ABS(DIFF)-ABS(HI1J1))235,235,220
0147  220   P=HI1J1/DIFF
0148        IF(ABS(P)-TOL)222,222,232
0149  222   H(I1J1)=0.
0150        GO TO 200
0151  232   RAD=1./SQRT(1.+P*P)
0152        S2=RAD*P
0153        CC=Z5DP+Z5DP*RAD
0154        GO TO 240
0155  235   P=DIFF/HI1J1
0156        RAD=1./SQRT(1.+P*P)
0157        S2=RAD
0158        CC=Z5DP+Z5DP*P*RAD
0159  240   X=SQRT(CC)
0160        S=Z5DP*S2/X
0161        P=HI1I1+HJ1J1
0162        H(J1J1)=HJ1J1*CC+HI1J1*S2+HI1I1*S*S
0163        H(I1J1)=0.
0164        H(I1I1)=P-H(J1J1)
0165        IF(I1-1)250,250,242
0166  242   JM=I1-1
0167        DO 245 JP=1,JM
0168        I1JP=JP+KP(I1)
```

```
0169          J1JP=JP+KP(J1)
0170          P=H(J1JP)
0171          G=H(I1JP)
0172          H(J1JP)=P*X+G*S
0173   245    H(I1JP)=-P*S+G*X
0174   250    IF(J1-I1-1)260,260,252
0175   252    JM=I1+1
0176          JN=J1-1
0177          DO 255 JP=JM,JN
0178          I1JP=I1+KP(JP)
0179          J1JP=JP+KP(J1)
0180          P=H(J1JP)
0181          G=H(I1JP)
0182          H(J1JP)=P*X+G*S
0183   255    H(I1JP)=-P*S+G*X
0184   260    IF(J1-N)262,270,262
0185   262    JM=J1+1
0186          DO 265 JP=JM,N
0187          J1JP=J1+KP(JP)
0188          I1JP=I1+KP(JP)
0189          P=H(J1JP)
0190          G=P(I1JP)
0191          H(J1JP)=P*X+G*S
0192   265    H(I1JP)=-P*S+G*X
0193   270    DO 275 JP=1,N
0194          JPJ1=JP+J1FAC
0195          JPI1=JP+I1FAC
0196          P=C(JPJ1)
0197          G=C(JPI1)
0198          C(JPJ1)=P*X+G*S
0199   275    C(JPI1)=-P*S+G*X
0200          GO TO 200
0201   300    RETURN
0202          END
0203          PROGRAM INDEX(S)
0204          INTEGER NOME1(3),NA(80),N,NELEC,NVIZ,NVIZ1
0205          COMMON N,NELEC,NVIZ,NVIZ1,NA,C(45,45),E(45),DENS(45)
0206          DATA NOME1/2HRO,2HHU,2HA /
0207          DO 16 I=1,N
0208          WRITE(6,201)I,E(I),(J,C(J,I),J=1,N)
0209   201    FORMAT (//I5"          AUTOVALOR ="F12.6/" AUTOVECT
0210         1OR "/ 5(I8,F12.8))
0211   16     CONTINUE
0212   C      CALCULO DA ENERGIA TOTAL
0213          ETOT=0.
0214          NB=NELEC/2
0215          NB1=NB+1
0216          DO 18 J=1,NB
0217   18     ETOT=ETOT+E(J)+E(J)
0218          NPAR=NELEC-NB-NB
0219          IF (NPAR) 19,20,19
0220   19     ETOT=ETOT+E(NB1)
0221   20     CONTINUE
0222          WRITE (6,205)ETOT
0223   205    FORMAT (///" ENERGIA PI TOTAL ="F12.8//)
0224   C      CALCULO DAS DENSIDADES ELECTRONICAS
```

```
0225          DO 21 I=1,N
0226   21     DENS(I)=0.
0227          DO 24 I=1,N
0228          DO 22 J=1,NB
0229   22     DENS(I)=DENS(I)+2.*C(I,J)*C(I,J)
0230          IF (NPAR) 23,24,23
0231   23     DENS(I)=DENS(I)+C(NB1,I)*C(NB1,I)
0232   24     CONTINUE
0233          WRITE (6,210) (I,DENS(I),I=1,N)
0234   210    FORMAT (" DENSIDADES ELETRONICAS"//5(I8,F12.8))
0235   C      CALCULO DAS ORDEMS DE LIGACAO
0236          WRITE (6,214)
0237   214    FORMAT (//" ORDENS DE LIGACAO")
0238          DO 31 K=1,NVIZ1
0239          NAK=NA(K)
0240          NAM1=NA(K+1)
0241          ORLIG=0.
0242          DO 33 I=1,NB
0243   33     ORLIG=ORLIG+2.*C(NAK,I)*C(NAM1,I)
0244          IF(NPAR)34,35,34
0245   34     ORLIG=ORLIG+C(NAK,NB1)*C(NAM1,NB1)
0246   35     CONTINUE
0247          WRITE(6,215)NAK,NAM1,ORLIG
0248   215    FORMAT(2I4,F12.8)
0249   31     CONTINUE
0250          CALL EXEC(8,NOME1)
0251          CALL HUANK
0252          END
```

INDICE

Ab-initio, 145, 239, 314, 324
Absorção de radiação, 48-49
Acoplamento de momentos
angulares, 173
Agua
momento de inercia, 354
orbitais moleculares, 252-257
Analise populacional de
Mulliken, 257-261
Antisimetria, 147-150
Atomos multieletrônicos, 140, 158-161
Aufbau, principio de, 163, 225
Autovalores
hidrogenio, 98
momento angular, 119
oscilador harmonico, 78
particula livre, 63
rotor rigido, 84

Base minima, orbitais SCF, 178
Bioquímica quântica, 321-324
Blindagem, 144, 176
Bohr
magneton, 123
modelo atomico, 43-47
raio, 45, 47
Born-Oppenheimer, separação de,
187
Bosons, 148

Campo
autoconsistente, 160, 239, 240,
310, 371-387
eletrico, 14
Campo magnetico, 14
desdobramento de linhas, 135-137
Capa fechada, 163
Carga eletrônica π, 284
momento dipolar, 306
Caroço molecular, 274, 373
CLOA (combinação linear de orbitais
atomicos), 207, 231, 273
CNDO, 246-248
Comprimento de ligação, relação com
ordem de ligação, 305
Compton, efeito, 29-30
Configuração eletrônica, 162, 164,
225
Constante de força, 198
Constantes físicas, 335
Coordenadas, sistemas de, 341-345
Coulomb
integral, 376
operador integral, 380

de Broglie, relação de, 28, 44, 51

Degenerescência, 74
Densidade de probabilidade, 34, 103
Densidade eletrônica, 107
Deslocalização, orbitais
moleculares, 251
Determinante de Slater, 149
Determinante secular, 217
Diagrama de correlação molecular, 330,
332
Diagramas polares, 88-92
Difração de elétrons, 30-33, 40
Dipolo magnetico, momento angular, 129
Doble-Zeta, orbitais SCF, 178

Elétrons
de fronteira, 308
livres, 75, 94
Emissão de radiação, 48
Energia
cinética, 53
de correlação, 180
de deslocalização, 281-284
de dissociação, 192, 245
de localização, 308
de ressonância, 281-284
de traslação, 141
do ponto zero, 79
eletrônica, 141, 159, 372-379
fatores de conversão, 335
orbital, 159, 161, 162, 205, 212,
232, 234, 287, 305, 306, 378,
379, 383
potencial eletrônica, 188, 244
Equação de Schrödinger, 49-51, 55-58
dependente do tempo, 55-56
estados estacionários, 56-58
Equação diferencial
ondas, 10
pendulo simples, 3
Equação secular, 216, 217, 240, 292
Espectros
atomo de hidrogenio, 41-43, 46
eletrônico, 305
emissão e absorção, 48-49
origem das transições, 108
radiação eletromagnética, 19
regularidades, 41
rotação-vibração, 197
rotacional, 195
Estado
fundamental, 60
metaestavel, 171
Estiramento centrífugo, constante
de, 192
Euler, formula de, 336

Fator magnetogírico, 121

Fermions, 147
Fock, operador, 381
Formula de recorrência, 347
Fotoelétrico, efeito, 25-27
Fotons, 27
Função de distribuição radial, 103-104
Função de onda, 51, 52, 54-56
  átomos, 163
  degeneradas, 74
  hidrogenio, 99
  momento angular, 119
  oscilador harmonico, 78-81
  partícula livre, 63
  partícula numa caixa, 66, 67, 73, 74
  rotor rígido, 84-92

Gillespie-Nyholm, regras de, 250, 298

Hamilton, função de,(Hamiltoniana) 6
Hamiltoniano, 54
Harmonicos esféricos, 84
Hartree, 47
Hartree-Fock
  modelo, 159, 379-384
  orbitais, 176, 205, 371, 382
  Roothaan, 385-387
Helio, átomo, 141-145, 148, 150, 152, 154-157
Hermite, equação diferencial de, 346
Hibridização, 261-266
Hidrogenio
  átomo, 21, 96-112
  funções de onda, 360-363
  ion molecular, 202, 214-225
  espectro atômico, 41-43, 46, 134-137
Hiperconjugação, 299
HOMO, 287, 304, 325
Hückel, método de, 271-274
  butadieno, 279-287
  etileno, 274-279
  moléculas com heteroátomos, 296-302
  programa de computador, 399-405
  utilidade, 302-309
Hückel extendido, método de, 318-321
Hund, regra de, 175, 227, 230

Integrais, tabela de, 337-340
Integral sobre r_{12}, 368-370
Interação de configurações, 179

Koopmans, teorema de, 384

Lagrange, multiplicadores de, 379
Laguerre, polinomios associados de, 358-359
Laplaciano, 50
  coordenadas polares, 350-351
Legendre, polinomios associados de, 84, 356-357
LEMO, 287, 325
Ligações de valencia, 206

MacLaurin, serie de, 336
Mecânica clássica, 1
Método do campo autoconsistente, 160, 239, 240, 243, 244, 371-387
  Roothaan-Hartree-Fock, 385-387
Método variacional, 153-154
Métodos semiempíricos, 245, 314
Michelson-Morley, experimento, 13
Modelos teóricos em química, 314-317
Modos normais, 392-398
Moléculas diatômicas, 186-198
  heteronucleares, 233-236
  homonucleares, 225-233
Moléculas poliatômicas, 239
Momento
  angular, 115-139
  de inercia, 352-355
  dipolar, 306
  generalizado, 6
  linear, 35
  linear, operador, 52
Morse, função de, 192-194
Movimento dos nucleos, 194
Multiplete, 166
Multiplicidade, 166
Muscarínica, ação, 323

Nicotínica, ação, 323
Niveis de energia, 45, 46, 100, 194
Normalização, integral de, 52
Número de ocupação, 284
Número quântico
  azimutal, 99
  magnético, 99, 123
  principal, 46, 99
Nuvens de carga, 105

Ondas, 7-13, 33-38
  dualidade partícula-onda, 22
  elétrons, 30
  estacionárias, 11
  mecanicas, 7
  pacotes de, 34
  planas monocromáticas, 35
  principio de superposição, 10
  relação de de Broglie, 28
Operador
  comutação com o Hamiltoniano, 172
  de Fock, 54

Operador - *continuação*
energia cinetica, 54
hermitiano, 52, 53, 218
momento angular, 116-118
momento linear, 52
permutação, 145, 373
Orbitais atômicos, 99, 158, 161
Hartree-Fock, 176
SCF, 160
Orbitais moleculares, 205, 216-225, 231
analise qualitativa, 209-216, 248 -250
analise quantitativa, 230-233
antiligantes, 214
canonicos de Hartree-Fock, 382
combinação linear de orbitais atômicos, 207
de fronteira, teoria de, 308, 325 -328
deslocalizados, 251-257
equação secular, 216
gerade, 215, 216, 228, 230, 233
híbridos, 261-266
ligantes, 214
localizados, 265-266
moléculas pequenas, 266
não ligantes, 214
pi, 211, 271
recobrimento, 213
sigma, 210, 271
simetria, 210, 251-257
tratamento ab-initio, 239
ungerade (ver gerade)
Orbitais SCF
base mínima, 178-179
base doble-zeta, 178
base gaussiana, 179
Ordem de ligação, 286, 305
Ortohelio, 170
Oscilador harmonico, 75-81

Parahelio, 170
Partículas independentes, modelo de, 159-162, 240
Partícula livre, 60-64
Partícula numa caixa, 64-75
momento linear, 70-72
principio de incerteza, 72
Pendulo simples, 2
Perturbações, teoria de, 110, 130, 131, 150, 364-367
Planos nodais, 91, 211
População eletrônica, 257-261
Potencial de ionização, 48, 304, 384-385
vertical, 383
Postulados
átomo de Bohr, 43
Postulados - *continuação*
mecanica quântica, 51-56
Principio de combinação de Ritz, 42
Principio de correspondencia, 38, 39
Principio de exclusão de Pauli, 150
Principio de incerteza, 37, 40
partícula numa caixa, 72
Principio de superposição, 10
Probabilidade, 34, 52, 103
Propriedades físicas, 52-55

Radiação do corpo negro, 22-25, 40
Radiação eletromagnética, 17-19
Raio atômico, 105
Reatividade, 307, 325
número, 309
Recobrimento diferencial nulo, 246
CNDO, 246-248
Recobrimento, integral de, 212
Regras de seleção, 110-112
Regra do 4n+2, 288
Receptor biológico, 322
Relações entre estrutura e atividade, 321
Rodrigues, formula de, 349
Roothaan-Hartree-Fock, método, 385-387
Rotação
autovalores e autofunções, 191
espectro de, 195
moléculas poliatômicas, 198
Rotação-vibracão (ver vibração-rotação)
Rotacional, constante, 196
Rotor rígido, 81-92
Rydberg, constante, 42, 46

SCF (ver método do campo autoconsistente)
Schrödinger, equação de, 49-51, 56-58
Separação sigma-pi, 272
Series, 336
Simetria orbital, conservação, 329-333
Simetria molecular, 251-257
elemento de, 252
grupo pontual de, 252
operação de, 252
Sistema conservativo, 7
Slater
determinante, 149
funções tipo, 176, 177
Spin eletrônico, 124-129
Spin-orbita, acoplamento, 129, 136
Spinorbitais, 128, 147
Super deslocalizabilidade, 308
Superficies de energia potencial, 324

Tabela Periodica, 162-167
Taylor, serie de, 336
Teoria de grupos, 252-257

Termos espectroscópicos, 166-175, 227-230, 389-391
Translação dos nucleos, 189
Troca
  integral, 377
  operador integral, 380
Tunel, efeito, 79

Unidades atômicas, 47, 99, 100

Vibração-rotação
  espectro, 197

Vibração-rotação - *continuação*
  ramo R e ramo P, 198
  separação de coordenadas, 190
Vibrações
  autovalores e autofunções, 192
  modos normais, 392-398
Virial, teorema do, 45

Woodward-Hoffmann, regras de, 329-333

ZDO (ver recobrimento diferencial nulo)
Zeeman, efeito, 129